THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE PLÉNAT

1re THÈSE

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE COMPOSÉS BENZOCYCLOHEPTÉNIQUES ET BENZOCYCLOOCTÉNIQUES.

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Avril 1961 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, *Professeur, Président.*
R. JOUTY, *Professeur* } *Assesseurs*
H. CHRISTOL, *Professeur* }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

Synthèse et étude de composés benzocyclohepténiques et benzocycloocténiques

F. PLÉNAT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553811_0022

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE PLÉNAT

1re THÈSE

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE COMPOSÉS BENZOCYCLOHEPTÉNIQUES ET BENZOCYCLOOCTÉNIQUES.

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 Avril 1961 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, *Professeur, Président.*
R. JOUTY, *Professeur* } *Assesseurs*
H. CHRISTOL, *Professeur* }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ... P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

Assesseur ..... J. SALVINIEN, Chimie - Physique.

Professeurs honoraires ... J. PAVILLARD, R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIÈRE, E. TURRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.

Professeurs titulaires ..... M. MOUSSERON, Chimie organique.
L. EMBERGER, Botanique.
C. BOUHET, Physique.
P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.
Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie Générale.
Mlle G. CAUQUIL, Chimie organique.
J. GRANIER, Physique.
J.-L. TROCHAIN, Botanique coloniale.
G. COUCHET, Mécanique Supérieure.
J.-P. KAHANE, Analyse Supérieure.
Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique.
P. SILBER, Chimie minérale.
J. AVIAS, Géologie.
P. VIELES, Chimie.
J. RABINOVITCH, Physique.
E. KAHANE, Chimie biologique.
J.-J. MOREAU, Mécanique rationnelle.
B. CHARLES, Mathématiques pures.
R. JOUTY, Physique.
J. MOTTE, Botanique.
R. NOZERAN, Botanique.

Professeur associé ..... E. AKUTOWICZ, Mathématiques.

Professeur d'échange ..... S. IZUMI, Mathématiques.

Professeurs sans chaire ... Mme J. CHARLES, Mathématiques.
C. CHALIN, Physique.
R. JACQUIER, Chimie.
Mlle de POUCQUES, Botanique.

Maîtres de Conférences ... R. LAFONT, Physique.
I. ASSENMACHER, Physiologie animale.
J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.
L. EUZET, Zoologie.
C. ROUMIEU, Mathématiques.
J. PERETTI, Physique.
M. MATAUER, Géologie.
P. CAILLON, Physique.
J. REMY, Géologie.
G. TOURNE, Chimie minérale.
H. ANDRILLAT, Astronomie.
P. MURAOUR, Géophysique appliquée.
Mme VERNET-CORNUBERT, Biologie animale.
A. BONNET, Botanique.
P. DEMANGEON, Géologie.
E. GROUBERT, Physique.
H. CHRISTOL, Chimie.
Mme LAFON, Mathématiques.
J. ROUZAUD, Chimie.

Chargés d'Enseignement ... M. LEFRANC, Mathématiques.
M. MARTINEAU, Mathématiques.

Secrétaire principal ..... E. SIAU.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JOUTY

Professeur à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHRISTOL

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

AVANT - PROPOS

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude envers Monsieur le Professeur MOUSSERON, qui m'a fait l'honneur de m'accepter dans son laboratoire. Je le remercie de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie Mademoiselle le Professeur CAUQUIL qui a bien voulu présider ce jury, en l'absence de Monsieur le Professeur MOUSSERON.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur JOUTY pour avoir accepté de juger cette thèse, et de guider la réalisation de mon second sujet.

Je suis reconnaissante envers Monsieur le Professeur CHRISTOL d'avoir bien voulu siéger à ce jury, après avoir dirigé mes recherches. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la somme de connaissances que je lui dois, et à l'assurer de mon dévouement.

Je n'oublie pas mes camarades de laboratoire, et remercie ceux qui ont rendu agréable la réalisation de ce travail.

Par son aide matérielle, le Centre National de la Recherche Scientifique a permis de mener à bien cette thèse ; je l'en remercie.

F. P.

INTRODUCTION

Des travaux récents [1] consacrés à des essais d'aromatisation du système benzocyclohepténique, avaient permis la description d'une méthode d'obtention de benzocycloheptadiènes et benzocycloheptatriènes de différentes structures. Nous nous sommes attachés à poursuivre les recherches ébauchées dans cette série, par la synthèse de quelques nouveaux carbures. En outre, une différence de comportement très marquée avait été notée entre les composés benzocyclohepténiques d'une part, et indéniques et tétraliniques d'autre part. Nous avons voulu étendre la comparaison en y faisant intervenir la série benzocycloocténique, jusqu'ici assez peu étudiée d'une façon systématique.

Dans un premier chapitre, nous décrirons les différentes méthodes de synthèse utilisées pour l'obtention des cétones qui seront à l'origine de benzocycladiènes, puis de benzocyclatriènes substitués possédant respectivement une conjugaison styrénique ou phénylbutadiénique. Un problème de structure s'étant ici posé à propos de la position juxta- ou intra-nucléaire d'une double liaison conjuguée avec le noyau benzénique, nous l'avons résolu dans le deuxième chapitre.

Les spectres d'absorption en lumière ultra-violette des différents composés obtenus seront ensuite comparés dans une troisième partie, avec ceux de produits analogues déjà connus.

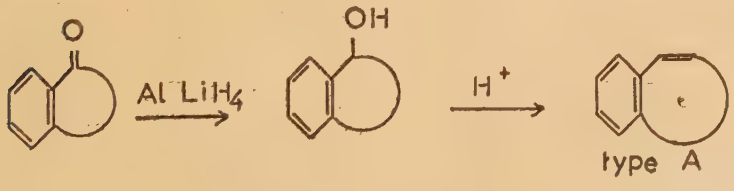
La synthèse de carbures possédant la conjugaison partielle ortho-divinylbenzène incluse dans un noyau benzocyclohepténique ou benzocycloocténique fera l'objet du quatrième chapitre.

En dernier lieu, nous aborderons la synthèse de composés tétracycliques comportant un noyau cyclénique à 7 ou 8 carbones.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE DE CARBURES CYCLIQUES EN C_7 ET C_8 POSSÉDANT LA CONJUGAISON STYRÉNIQUE OU PHÉNYL-BUTADIÉNIQUE.

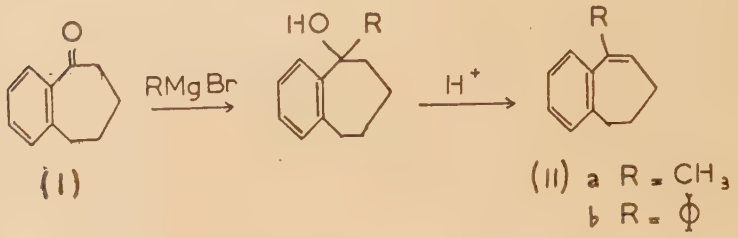
Une première étape vers l'aromatisation des benzocyclènes avait été réalisée par la synthèse de benzo-1.2 cycladiènes-1.3 du type « A », en séries indanique et tétrahydronaphtalénique [2]. La méthode consistait à déshydrater en milieu acide les alcools, dérivant de benzo-1.2 cyclénones-3, ce qui provoquait la for-



mation d'une double liaison conjuguée avec le noyau aromatique. Ce procédé avait ensuite été étendu à la série benzocyclohepténique [1] [3]. Les auteurs avaient ainsi obtenu :

— Les alcoyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (II).

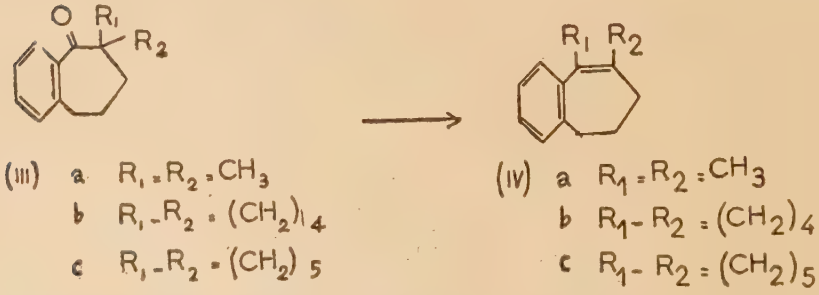
Une réaction de Grignard entre la benzosubérone (I) et soit le bromure de méthyl-magnésium, soit le bromure de phényl-



magnésium conduisait aux alcools, à la base respectivement des : méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa) (des précisions seront données à ce sujet dans le deuxième chapitre) et phényl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIb).

— Les dialcoyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (IV).

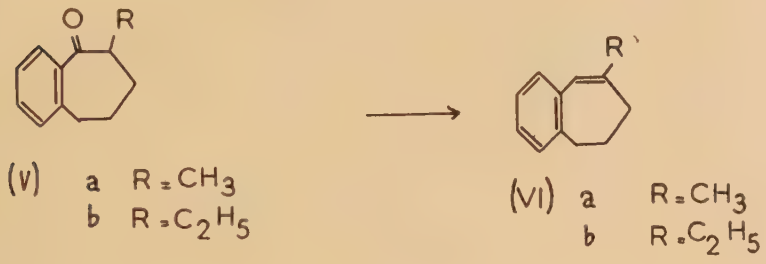
La déshydratation acido-catalysée des dialcoyl-4.4 benzo-1.2 cyclohepténones-3 (III) s'accompagne d'une transposition du type rétropinacolique, permettant d'isoler le diméthyl-3.4



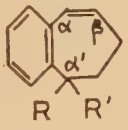
benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IVa), le cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IVb) et le cyclohepténo-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IVc).

— Les alcoyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (VI).

A partir des alcoyl-4 benzo-1.2 cyclohepténones-3 (V), on obtient ainsi le méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (VIa) et l'éthyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (VIb).

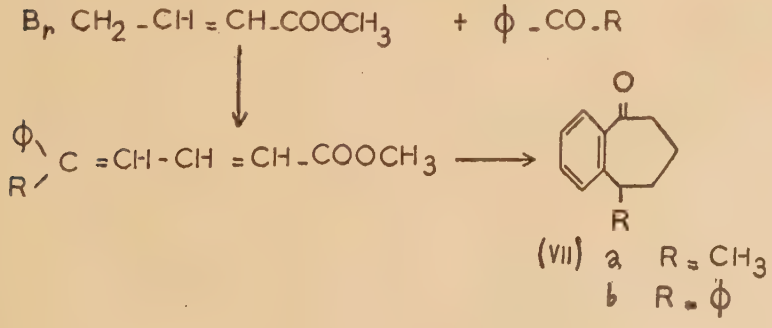


Tous les carbures précédents sont substitués sur la double liaison éthylénique en α ou en β du noyau benzénique. Il était intéressant de synthétiser un certain nombre de composés qui soient alcoylés en position α'.

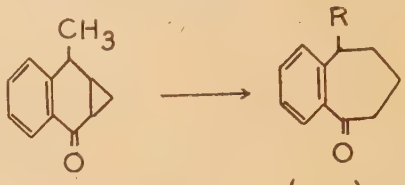


Pour cela, il fallait s'adresser initialement aux cétones (VII). Plusieurs méthodes d'obtention étaient déjà connues.

Une réaction de Réformatsky entre le γ bromocrotonate de méthyle et une alcoyl phényl cétone (alcoyle = méthyle, phényle) était à l'origine des cétones (VIIa) [4] et (VIIb) [5], mais avec un rendement assez faible.

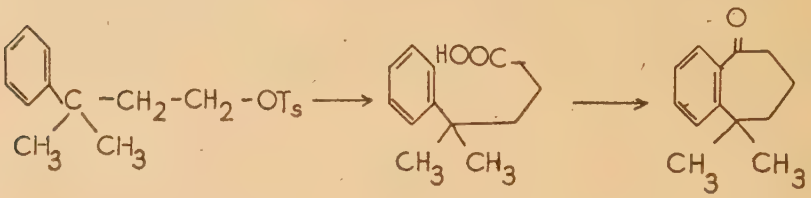


Par une isomérisation d'alcoyl-5 benzo-3.4 bicyclo (0.1.4.) heptèn-2 ones-3, S. JULIA [4] avait également pu isoler la cétone (VIIa), mais non la cétone (VIIb).



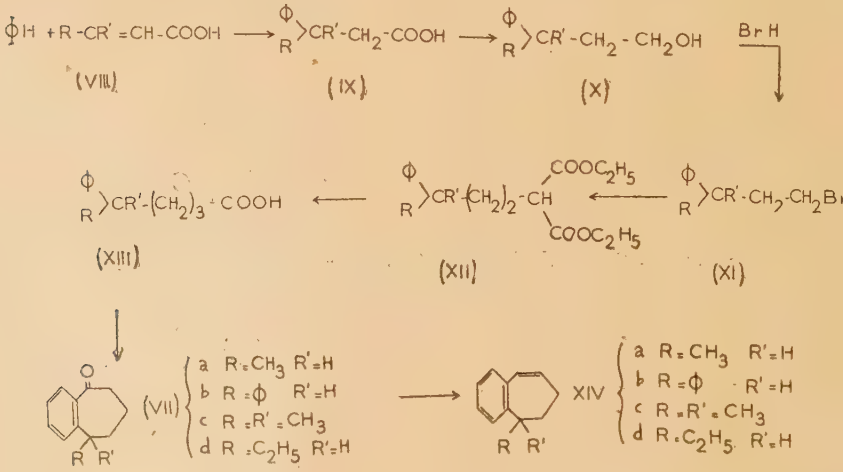
(VII a)

On le voit, ces synthèses sont assez limitées. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode préconisée par des auteurs français [6] pour l'obtention de la diméthyl-7.7 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (VIIc). Ces derniers réalisent une condensation malonique sur le dérivé tosylé du phényl-3 méthyl-3 butanol ;



(VII c)

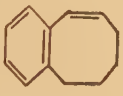
et de là isolent après cyclisation de l'acide obtenu, la cétone (VIIc). Nous aurons donc le schéma réactionnel suivant : Une réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et un acide éthylénique (VIII) conduit à l'acide saturé correspondant (IX)



[7] [8]. Celui-ci, traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium, donne l'alcool (X), que l'on transforme en dérivé bromé (XI) par chauffage en présence d'acide bromhydrique. L'action du malonate d'éthyle sur le composé (XI) fournit l'acide phényl-5 dialcoyl-5.5 pentanoïque (XIII), après hydrolyse et décarboxylation du diester (XII). Cet acide est alors cyclisé, soit par l'intermédiaire de l'acide polyphosphorique pour donner les cétones (VIIa) (VIIc) et (VIId), soit à partir du chlorure d'acide par une cyclisation intramoléculaire de Friedel et Crafts pour donner le composé (VIIb) [5]. Une fois en possession de ces cétones (VII), il était relativement aisé, en appliquant le schéma général indiqué au début de ce chapitre, d'isoler les carbures benzo-1.2 cycloheptadiéniques-1.3 correspondants (XIV) que nous cherchions.

De ce fait, nous avons donc étendu quelque peu les connaissances acquises dans la série des benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3. Mais, il restait un domaine d'investigation parallèle encore très peu touché, donc intéressant à étudier : celui des homologues benzo-1.2 cyclooctadiéniques-1.3.

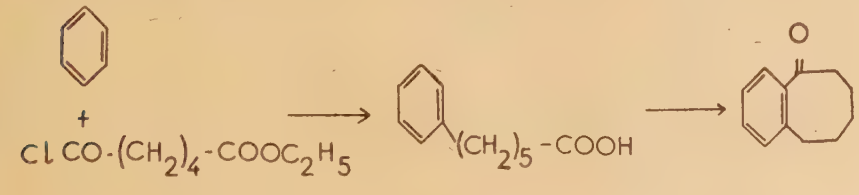
En effet, dans cette série, seul le benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV) est connu [9]. C'est pourquoi, nous avons cherché à syn-



(XV)

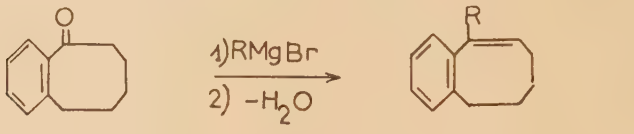
thétiser différentes benzo-1.2 cycloocténones-3 pouvant conduire aux benzo-1.2 cyclooctadiènes-1.3 ,substitués soit en 3, soit en 4, soit en 3.4.

— Les alcoyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiènes-1.3 (XVIII) ont été obtenus à partir de la benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII). Rappelons la synthèse de cette dernière cétone : la condensation du benzène et du chlorure de l'adipate acide d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium conduit, après hydrolyse et réduction, à l'acide ε-phényl caproïque (XVI). L'action



(XVI) (XVII)

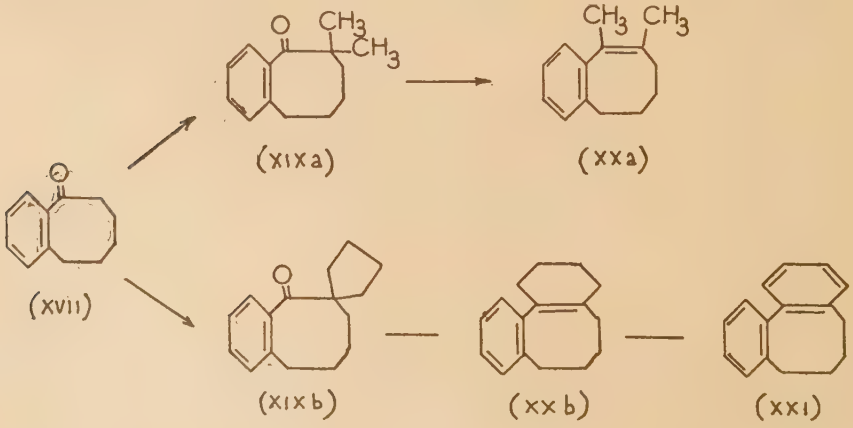
successive du chlorure de thionyle, puis du chlorure d'aluminium, « à grande dilution » de sulfure de carbone, amène la cyclisation de l'acide (XVI) en la cétone recherchée (XVII) [10]. Notons que quelques modifications expérimentales dans le passage de (XVI) à (XVII) nous ont permis d'augmenter le rendement en benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII). L'action de bromure d'alcoyl-magnésium sur cette cétone, suivie de la déshydratation acido-catalysée des alcools obtenus, donne soit le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa) (nous donnerons dans le second chapitre des preuves de la structure de ce composé) soit le phényl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIb).



(XVII) (XVIII) a $R=CH_3$ b $R=\phi$

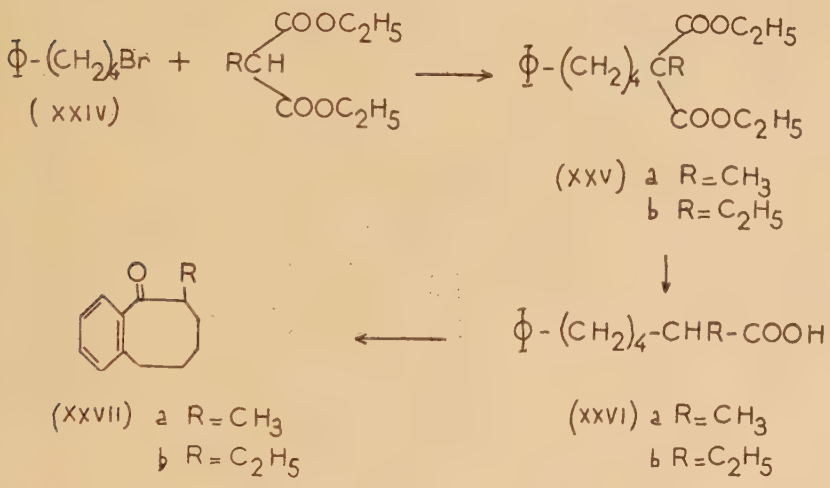
Toutefois les rendements sont inférieurs à ceux correspondant aux réactions semblables effectuées en série benzocyclohepténique.

— La dialcoylation de la cétone (XVII) au moyen soit de l'iodure de méthyle, soit du dibromo-1.4 butane selon la technique de Mousseron et Coll. [11] permet d'isoler respectivement la diméthyl-4.4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XIXa), ou la tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XIXb), cétones encore inconnues, identifiées par leur D.N.P. Là encore, comme



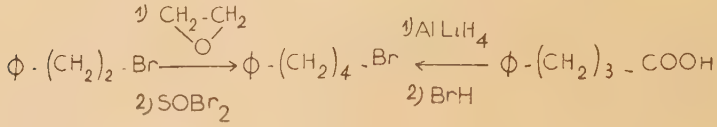
en série benzocyclohepténique, la déshydratation des alcools correspondants s'effectue avec transposition rétropinacolique pour donner les diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXa) et cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXb). Ce dernier carbure, déshydrogéné en présence de palladium sur charbon conduit au dibenzo (a.c) cyclooctadiène (XXI) déjà connu [12].

— L'obtention des alcoyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiènes-1.3 rendait nécessaire la synthèse des alcoyl-4 benzo-1.2 cycloocténones-3 (XXVII) de départ, encore inconnues jusqu'à présent.



Pour cela ,on pouvait réaliser la condensation du bromure de phényl-4 butyle (XXIV) avec un alcoyl-malonate d'éthyle sodé, puis, hydrolyser et décarboxyler le diester obtenu (XXV) en acide alcoyl-1 phényl-5 hexanoïque (XXVI). De là, une cyclisation intramoléculaire des chlorures d'acides correspondants devrait amener aux cétones recherchées (XXVII). Cependant, après avoir réalisé cette synthèse telle que nous venons de la décrire, nous avons obtenu un mélange d'alcoyl-4 benzo-1.2 cycloocténones-3 (XXVII) et d'alcoyl-2 tétralones-1 (ces dernières mises en évidence par leur D.N.P.). Ceci ne pouvait avoir qu'une seule explication : le bromure de phényl-4 butyle (XXIV) que nous utilisions avait été préparé selon Oae et Coll. [13] à partir du bromure de β-phényl éthyle (XXII) en passant par le phényl-4 butanol. Une chromatographie en phase

gazeuse de cet alcool nous a montré qu'il contenait, même après plusieurs distillations, une petite quantité de bromure de β-



(XXII) (XXIV) (XXIII)

phényl-éthyle (XXII) de départ ; ce qui expliquait l'obtention ultérieure de tétralones (fig. 1). C'est pourquoi, bien que cela soit moins rentable, nous sommes partis de l'acide phényl-4 butanoïque (XXIII) que nous avons transformé, au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium, en phényl-4 butanol pur

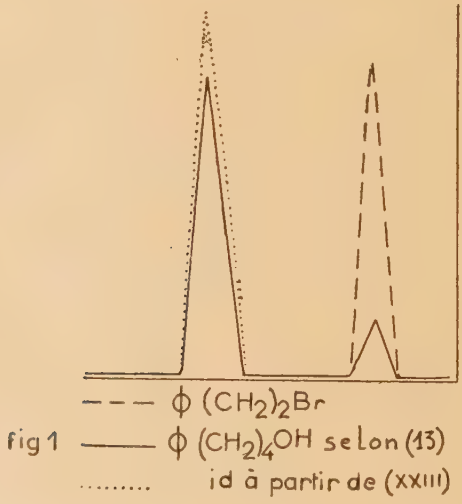
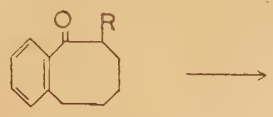


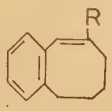
fig 1

(vérifié par chromatographie), puis par action de l'acide bromhydrique, en composé (XXIV) également pur. Ce problème étant résolu, nous avons alors pu isoler les méthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIa) et éthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIb) cherchées.

De là, suivant le schéma réactionnel donné au début de ce chapitre, on peut obtenir le méthyl-4 benzo-1.2 cycloocta-



(XXVII) a $R = CH_3$
b $R = C_2H_5$



(XXVIII) a $R = CH_3$
b $R = C_2H_5$

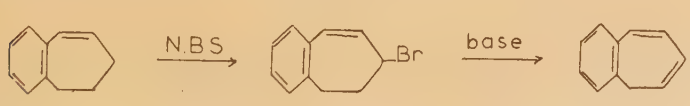
diène-1.3 (XXVIIIa), et l'éthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXVIIIb), inconnus jusqu'ici.

* * *

Tous les carbures précédents, benzocycloheptadiènes et benzocyclooctadiènes, présentent un intérêt spectrographique certain, à propos duquel nous nous étendrons ultérieurement (Cf. chap. 3). Mais, en outre, ils peuvent nous permettre de pousser plus loin l'aromatisation du noyau cyclénique. En effet, ils sont à l'origine des benzo-1.2 cyclatriènes-1.3.5 du type B. C'est ainsi que l'action successive du N-bromosuccinimide et de la collidine sur le benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 permet la

B

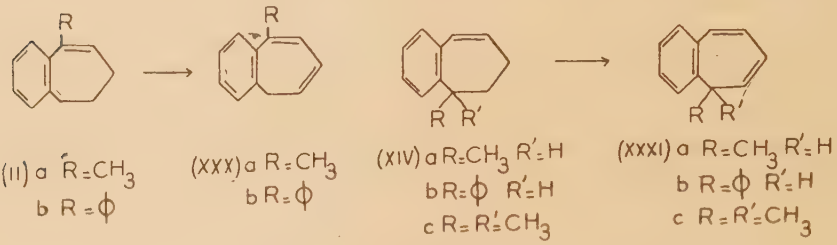
formation d'une deuxième double liaison éthylénique, conjuguée linéairement avec la précédente, d'où l'obtention du benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5. (XXIX) [3].



(XXIX)

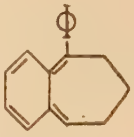
Une généralisation de ce procédé aux carbures A, dont nous avons décrit la synthèse précédemment, pouvait ainsi nous conduire théoriquement aux composés B correspondants. Effectivement en série benzocyclohepténique, nous avons pu isoler le phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXb) à partir de (IIb) ; et le diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5

(XXXIc) à partir de (XIVc). Mais nous avons eu la surprise de constater que l'application au carbure (XIVb) du schéma réactionnel ci-dessus ne conduisait pas au composé (XXXIb), comme l'on pouvait s'y attendre, mais au phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXb). Le produit auquel nous pen-



sions attribuer la structure (XXXIb) possède en effet le même point de fusion que le carbure (XXXb) (pas d'abaissement par point de fusion du mélange). De plus, son spectre infra-rouge est absolument identique à celui présenté par (XXXb), où l'on observe d'ailleurs les bandes d'absorption caractéristiques de la vibration de valence — CH_2 —. S'il n'y avait que des groupements —CH, on observerait la présence de raies seulement entre 3 000 et 3 100 cm^{-1}. Au contraire, l'existence de — CH_2— doit se manifester par des raies entre 2800 et 3000 cm^{-1} [61]. Effectivement on observe les raies de vibration symétrique et antisymétrique à 2 840, 2 887 et 2 962 cm^{-1}.

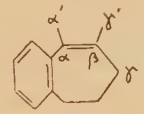
Nous nous trouvons devant le seul exemple connu jusqu'ici d'un tel phénomène. Il n'est pas question de donner une explication définitive qui ne s'appuierait que sur cet unique exem-



ple. Aussi, nous nous contenterons de suggérer que cette anomalie pourrait s'interpréter par la formation en cours de réaction d'un système de résonance qui s'organiserait ensuite de façon à posséder une conjugaison maximum.

Lorsqu'il s'est agi d'appliquer notre synthèse aux carbures A substitués sur la double liaison éthylénique par un alcoyle autre que le radical phényle, quelques difficultés pouvaient se présenter. En effet, dans le cas du méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa), deux positions adjacentes à la double

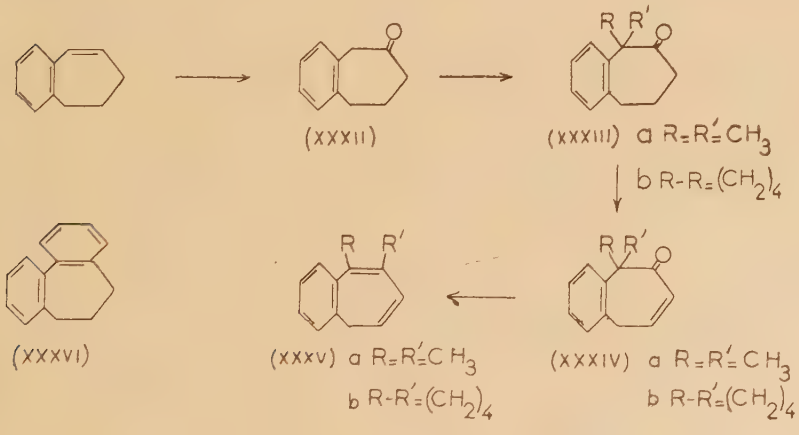
liaison sont possibles pour le brome : soit en α', soit en γ, les deux pouvant être occupées simultanément. La présence d'un



atome de brome en α' éliminerait d'office toute possibilité de déshydrohalogénation. D'autre part, si un radical alcoylé substitue la double liaison éthylènique en position β, c'est sur les carbones γ et γ' que pourra se fixer le brome. Enfin, dans le cas des α—β dialcoyl-benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3, ce sont trois composés qui pourront théoriquement être obtenus suivant que le brome se placera en α', γ' ou γ. Il faudra donc nous attendre à priori à obtenir des mélanges.

En effet, nous n'avons pu isoler le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 pur : son spectre U.V., différent de celui du méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa) de départ, ne correspond cependant pas avec celui donné par NELSON [59] pour le composé triénique (XXXa).

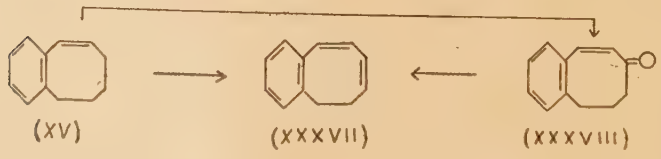
De même, nous avons été dans l'impossibilité de parvenir à des produits assez purs, lorsque nous avons effectué la réaction de bromation des dialcoyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3, pour les identifier avec certitude. Nous avons alors recherché une autre voie d'obtention des dialcoyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.5. Si l'on dialcoyle la benzo-1.2 cyclohepténone-4 (XXXII) (obtenue par une réaction performique sur le benzosubérène, puis hydrolyse du dérivé formylé correspondant), on peut isoler les dialcoyl-3.3 benzo-1.2 cyclohepténones-4 (XXXIII), la position en α du cycle étant la plus réactive [11].



L'action successive du brome et de la collidine ou de la potasse sur les cétones (XXXIII) donne les diénones (XXXIV). Les alcools correspondants, déshydratés en milieu acide, conduisent par transposition rétropinacolique aux carbures triéniques cherchés (XXXV). Effectivement, nous avons pu synthétiser par cette voie le diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXVa) à partir de la cétone (XXXIIIa) ; et le cyclo hexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXVb) à partir du composé (XXXIIIb). Cherchant à réaliser l'aromatisation la plus complète possible du carbure (XXXVb), nous l'avons déshydrogéné en présence de palladium sur charbon, par chauffage à 300°. Ce n'est pas le dibenzo-(a.c) cycloheptatriène-1.3.5 prévu que nous avons isolé, mais le dibenzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI), caractérisé par son spectre ultraviolet (λ max=247 mμ), différent de celui donné dans la littérature à propos de carbures dibenzocycloheptatriéniques [15]. Comme nous l'avions déjà noté au sujet de la réaction d'aromatisation du cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 en dibenzo-(a.c) cycloheptadiène [3], il y a eu hydrogénation de la double liaison du noyau C_7 au cours de la déshydrogénation du cycle en C_6. Un exemple analogue dans cette série est connu : par déshydrogénation au moyen du palladium sur charbon du benzo-1.2 cyclohexano-3.4 cycloheptadiène-1.6, Bergman et Coll. [16] signalent la formation de dibenzo-(a.c) cycloheptadiène. Un phénomène semblable a également été observé en série indénique [44].

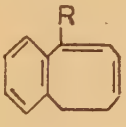
Les différents schémas réactionnels décrits nous ont donc permis l'obtention d'un certain nombre de carbures du type « B », en série benzocyclohepténique. Il était intéressant de reproduire les mêmes réactions sur les carbures « A » benzocyclooctadiéniques que nous avons synthétisés dans la première partie de ce chapitre.

Là encore, par action successive du N-bromosuccinimide et de la collidine, le carbure (XV) conduit au benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5 (XXXVII). D'autre part, alors qu'une oxydation



sélénieuse d'un carbure du type « A » est à l'origine de tropones en série benzocyclohepténique [1], l'action de l'anhydride sélénieux sur le composé (XV) fournit la benzo-1.2 cyclooctadièn-1.3 one-4 (XXXVIII), caractérisée par sa D. N. P. et son spectre ultra-violet. La déshydratation de l'alcool correspondant donne le même carbure (XXXVII), synthétisé précédemment, ce qui confirme la valeur de notre schéma général de préparation de carbures triéniques en série benzocycloocténique. Bien que certains auteurs [17] aient échoué dans leurs tentatives d'aromatisation totale du cyclooctatriène-1.3.5, nous avons essayé la déshydrogénation du carbure (XXXVII) au moyen du palladium sur charbon à 330°. Le spectre d'absorption U.V. du produit de la réaction correspond à celui du benzocyclooctatétrène [36].

Nous avons également appliqué les réactions de bromation/déshydrohalogénation aux phényl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIb) et méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa). Dans le premier cas, on arrive à isoler le dérivé bromé correspondant à (XVIIIb), sur lequel la collidine est sans action. Quant au méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5 (XXXIXb)



(XXXIX) a R=ϕ
b R=CH_3

recherché, le spectre infra-rouge qui devrait lui correspondre montre une forte bande d'absorption dans la région de 900 cm^{-1}, attribuable, on le sait, à un groupement méthylénique juxtanucléaire. Or, la présence de ce radical $=CH_2$ sur le cycle en C_8 est assez plausible, les composés de ce genre étant assez stables, nous le verrons plus loin. Quoiqu'il en soit, le produit (XXXIXb) obtenu est également un mélange. Devant ces résultats peu satisfaisants, nous n'avons pas voulu pousser plus loin nos investigations en ce qui concerne l'aromatisation de la série benzocycloocténique.

Ceci nous amène déjà à constater une différence de comportement et de réactivité assez nette entre les systèmes benzocyclohepténique et benzocycloocténique. Nous notons de plus des rendements moindres dans ce dernier cas.

Pour conclure, on voit que les schémas généraux proposés pour la synthèse des carbures du type « A » et du type « B » sont relativement simples. Cependant certaines difficultés ayant trait à la structure des produits obtenus se sont présentées. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier d'assez près la réaction pourtant théoriquement simple de déshydratation des alcoyl-3 benzo-1.2 cyclénols-3.

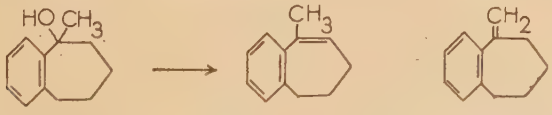
CHAPITRE II

STRUCTURE DES COMPOSÉS OBTENUS PAR DÉSHYDRATATION DES ALCOYL-3 BENZO-1.2 CYCLÉNOLS-3.

Plusieurs auteurs avaient effectué la déshydratation du méthyl-3 benzo-1.2 cyclohepténol-3 (XL).

Treibs [18] utilisant l'acide borique comme agent déshydratant décrit le carbure isolé comme étant le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa), sans donner de preuves précises de sa structure.

Crabb et Coll. [19] reprenant la synthèse des précédents auteurs disent avoir obtenu un mélange contenant le composé (IIa) pratiquement pur (absorption dans l'U.V. : 244 mμ). Ils en donnent les preuves suivantes : — formation d'un époxyde par action de l'acide perbenzoïque sur le produit obtenu ;



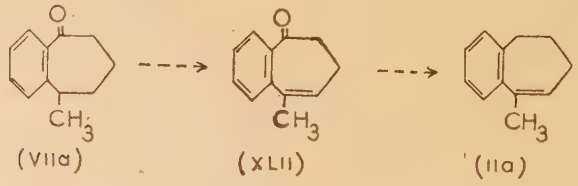
(XL) (IIa) (XLI)

réduction de cet époxyde au moyen d'hydrure d'aluminium et de lithium en méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptén-ol-4 ; et celui-ci, par oxydation chromique donne la méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptén-one-4 identifiée par sa D.N.P. — par ailleurs, ayant effectué l'ozonation sur le produit obtenu, ces auteurs n'ont pu détecter la présence du formol dans les composés de coupure de l'ozonide ; ils en déduisent que le carbure (IIa) ne contient pratiquement pas de composé à double liaison juxtacyclique (XLI).

Le spectre U.V. présenté par le composé (IIa) paraissait anormal : on sait, en effet que les benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 absorbent ordinairement aux environs de 253-254 mμ. C'est pourquoi Christol et Coll. [1] ont repris à nouveau la réaction de déshydratation de l'alcool (XL) : utilisant l'iode comme agent déshydratant, ces auteurs isolent également un carbure présentant un maximum dans l'U.V. situé à 244 mμ. Sachant que des composés à double liaison juxtacyclique présentent par rapport à leurs homologues à double liaison intracyclique une diminution de la longueur d'onde du maximum d'environ 12 mμ, ils ont pensé que l'effet hypsochrome (10 mμ) qu'ils observent pouvait être lié à la présence au moins partielle d'un composé à double liaison juxtacyclique, c'est-à-dire du carbure (XLI).

La seule preuve décisive que l'on pouvait apporter dans ce domaine était la synthèse des composés (IIa) et (XLI) purs.

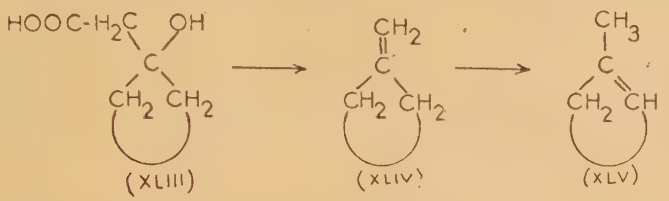
Nous avons d'abord pensé résoudre le problème en essayant d'obtenir le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa) par une autre voie schématisée ci-dessous : l'action du N-bromo-succinimide sur la cétone (VIIa) devait permettre la fixation d'un atome de brome en α du noyau benzénique, c'est-à-dire



(VIIa) (XLII) (IIa)

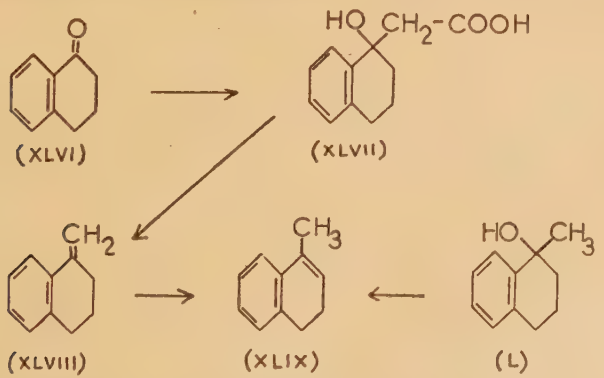
ici sur le carbone portant le radical méthyle. La déshydrohalogénation en présence de base devait ensuite conduire à la cétone (XLII). Puis, par une réduction de Wolf-Kishner, nous pensions alors isoler le carbure (IIa) cherché. En fait, nous avons dû nous arrêter au cours de la réalisation de cette synthèse, les essais d'obtention de la cétone (XLII) pure ayant échoué, (Cf. Chap. 4).

Nous avons alors utilisé une réaction intéressante donnée récemment par VILKAS et Coll. [20] : par chauffage en présence de quinoléine et de cuivre en poudre, les β hydroxy-acides à hydroxyle tertiaire (XLIII) donnent les oléfines comportant



une double liaison juxtacyclique (XLIV). Si cette réaction était applicable à la série hydroaromatique, nous avions là un moyen de préparer le méthylène-3 benzo-1.2 cycloheptène (XLI) pur. D'autre part, les carbures (XLIV) s'isomérisant facilement en composés à double liaison intracyclique (XLV), par chauffage en présence d'acide paratoluène-sulfonique, nous allions pouvoir également isoler le carbure (IIa) pur. Par là, nous étions donc en mesure de résoudre le problème posé plus haut.

Il fallait tout d'abord vérifier que la réaction de VILKAS était applicable à la série hydroaromatique. C'est pourquoi nous l'avons réalisée à partir de la tétralone-1, facilement accessible. Et effectivement, la décarboxylation dans la quinoléine, accompagnée de déshydratation, de l'acide (hydroxy-1' tétralyl-1') acétique (XLVII) (obtenu à partir d'une réaction de Réformatsky entre le bromacétate d'éthyle et la tétralone-1



(XLVI)) conduit au méthylène-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XLVIII).

— Le spectre infra-rouge de ce carbure (Cf. fig. 2) présente les bandes d'absorption vers 1 640 et 880 cm^{-1} ([61], pages 369 et 378) caractéristiques de la liaison éthylénique $> C = CH_2$.

— L'absorption en lumière ultraviolette montre un maximum à 256,5 mμ.

— Enfin, la coupure de l'ozonide correspondant à ce carbure nous donne à la fois du formol et de la tétralone-1, identifiés par leurs dérivés, ce qui confirme chimiquement l'existence d'un groupement méthylénique.

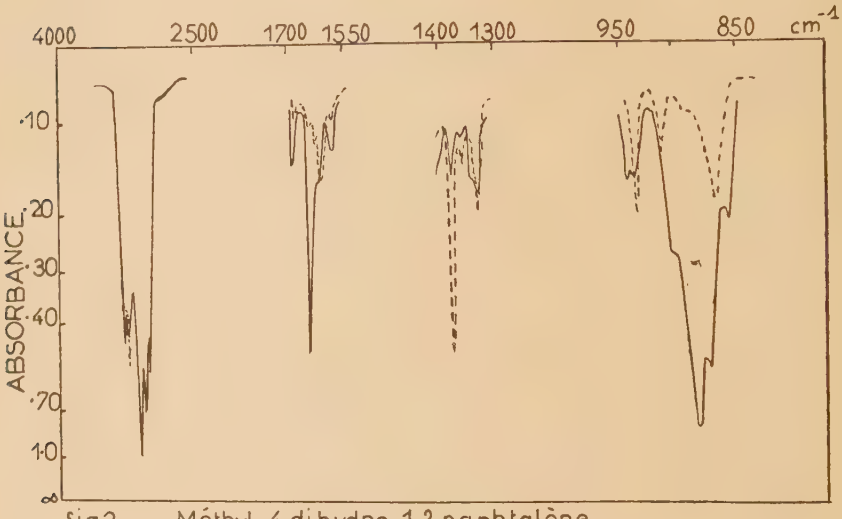


fig2 ___Méthyl-4 dihydro-1.2 naphtalène.
____Méthylène-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène

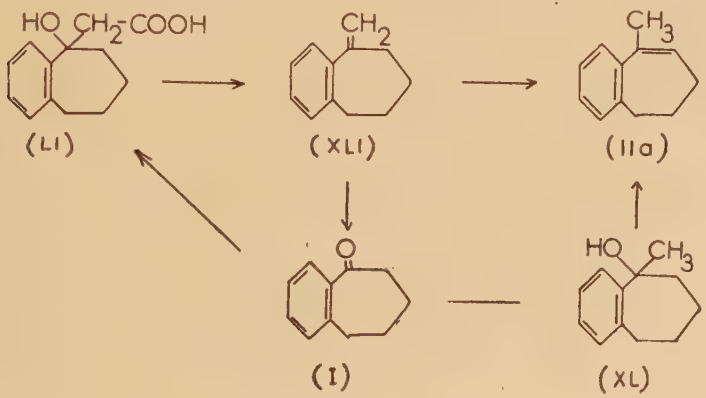
L'isomérisation de (XLVIII) au moyen d'acide paratoluènesulfonique donne un produit dont les spectres I.R. et U.V. sont absolument identiques à ceux du méthyl-4 dihydro-1.2 naphtalène (XLIX) obtenu par déshydratation de l'alcool (L) en présence d'iode.

— Dans le spectre infra-rouge du composé (XLIX) (fig.2), on observe, en même temps que la disparition des bandes citées plus haut, l'apparition d'une bande vers 1 380 cm^{-1} qui n'existait absolument pas dans le spectre de (XLVIII) et qui caractérise la vibration de déformation du groupement CH_3 ([61] page 337).

— De plus, le maximum d'absorption dans l'ultra-violet se situe maintenant à 262 mμ, attribuable au chromophore styryle intranucléaire.

— Enfin, l'absence de formol dans les produits de coupure de l'ozonide correspondant au carbure (XLIX) en confirme une fois de plus la structure. Tout ce qui précède constitue donc une preuve de la validité de la réaction de VILKAS en série hydroaromatique. De ce fait, nous pouvons l'appliquer au cas qui nous intéresse, c'est-à-dire à la série benzocyclohepténique.

Nous avons alors synthétisé le méthylène-3 benzo-1.2 cycloheptène (XLI) pur, à partir de l'acide (hydroxy-1' benzosubéryl-1') acétique (LI).



Il suffit de se reporter au spectre infra-rouge du carbure (XLI) (fig. 3) pour y trouver la preuve de l'existence du groupement

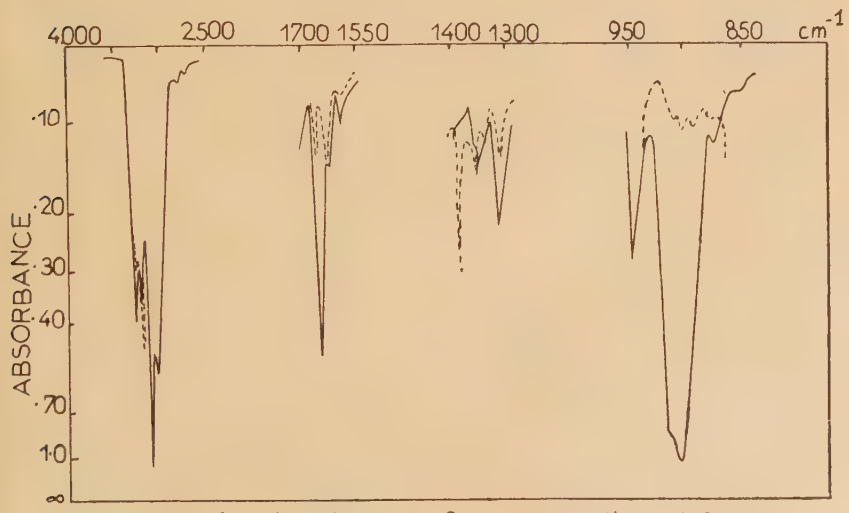


fig 3 --- Méthyl- 3 benzo-1.2 cycloheptadiene-1·3.
—— Méthylène-3 benzo-1·2 cycloheptène.

méthylénique juxtanucléaire (absorption dans les régions de 900 et 1 640 cm^{-1}).

Ce fait est confirmé d'autre part par la détection du formol et de la benzosubérone dans les produits de décomposition de l'ozonide correspondant à (XLI). Notons enfin que le maximum d'absorption dans l'ultra-violet se situe à 231 mμ.

Le méthylène-3 benzo-1.2 cycloheptène (XLI) a ensuite été isomérisé en milieu acide en méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa).

Nous relevons ici encore dans le spectre I.R. de (IIa) (fig. 3) la disparition des bandes à 900 et 1 640 cm^{-1}, et l'apparition de la bande vers 1 380 cm^{-1} due au radical méthyle.

Nous constatons d'autre part que les spectres I.R. et U.V. du carbure obtenu soit par la voie ci-dessus, soit par déshydratation de l'alcool (XL), sont parfaitement superposables.

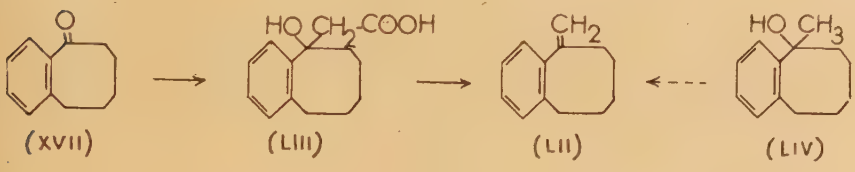
Nous apportons donc ainsi la preuve certaine que nous cherchions, à savoir que la déshydratation du méthyl-3 benzo-1.2 cyclohepténol-3 (XL) s'effectue avec formation d'une double liaison intracyclique, pour donner uniquement le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa). Ce problème étant résolu, il n'en reste pas moins que le spectre d'absorption U.V. de ce carbure est aberrant. Une explication possible en sera donnée plus loin.

Il était également intéressant d'étudier la même question en série benzocycloocténique. Un résultat était déjà donné dans la littérature : Huysgen et coll. [9] disaient avoir isolé le méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène (LII) par déshydratation au moyen de l'acide sulfurique du méthyl-3 benzo-1.2 cycloocténol-3 (LIV). Ils en donnaient pour preuve le fait que l'oxydation de (LII) par le permanganate de potassium ne conduisait à aucun produit acide, et que la fraction neutre obtenue était constituée par la benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII), caractérisée par sa D.N.P. Nous avions noté que ces chercheurs réalisaient la synthèse du carbure (LII) avec un rendement de 95 %. Ceci nous paraissait exceptionnel : nous l'avons constaté au cours du premier chapitre, la réactivité de la série benzocycloocténique est souvent relativement faible.

L'obtention du méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène (LII) par déshydratation acido-catalysée de l'alcool (LIV) faisait ressortir une différence de comportement très nette entre les benzocycloheptènes et benzocyclooctènes.

Notre intention était de synthétiser comme en série benzocyclohepténique les deux carbures isomères : le méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène (LII) et le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa).

Dans ce but, nous avons utilisé la réaction de Vilkas. A partir de l'hydroxy-acide (LIII), nous avons isolé le carbure méthylénique (LII). Deux faits confirment ce résultat :



(XVII) (LIII) (LII) (LIV)

— dans le spectre I.R., présence des bandes caractéristiques du groupement $>C = CH_2$, vers 1 640 et 900 cm^{-1} (Fig. 4).

— la coupure de l'ozonide dérivé de (LII) permet de retrouver la cétone (XVII) en même temps que l'on observe la formation de formol.

Toutefois, l'indice du composé obtenu selon la méthode de Vilkas est nettement différent de l'indice donné par Huysgen pour son carbure.

En possession du méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène (LII), nous avons essayé d'obtenir le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa) par action de l'acide para-toluène-sulfonique, comme nous l'avons vu plus haut. Malgré deux essais, à des températures différentes, le carbure (LII) ne s'isomérise pas.

Nous avons alors étudié quand même la déshydratation du méthyl-3 benzo-1.2 cycloocténol-3 (LIV) pour résoudre le problème soulevé par la différence d'indice que nous avions constatée. Par action du sulfate acide de potassium sur l'alcool (LIV), on obtient le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa) :

— son spectre I.R., nettement différent de celui du carbure (LIII), ne montre aucune absorption dans les régions de 900 et

(LIV) (XVIII a)

1 640 cm^{-1}, et par contre, présente une bande vers 1 380 cm^{-1} spécifique du groupement méthyle (Fig. 4) ;

— de plus, après ozonation, il est impossible de déceler le formol dans les produits de coupure de l'ozonide ;

— les spectres U.V. des carbures (LII) et (XVIIIa) sont différents ;

— enfin, l'indice du carbure (XVIIIa) obtenu n'est pas le même que celui correspondant au méthylène-3 benzo-1.2 cyclo-octène (LII) ; par contre, il est absolument identique à celui du carbure de HUYSGEN.

Il restait deux points à vérifier :

Puisque l'isomère à double liaison juxtacyclique ne se transpose pas en milieu acide, nous avons voulu voir le comportement du méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 vis-à-vis de l'acide para-toluène-sulfonique. Là, encore, nous n'avons constaté aucune isomérisation.

Enfin, nous avons reproduit exactement les conditions expérimentales données par HUYSGEN. Et, en fin de réaction nous avons isolé le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa).

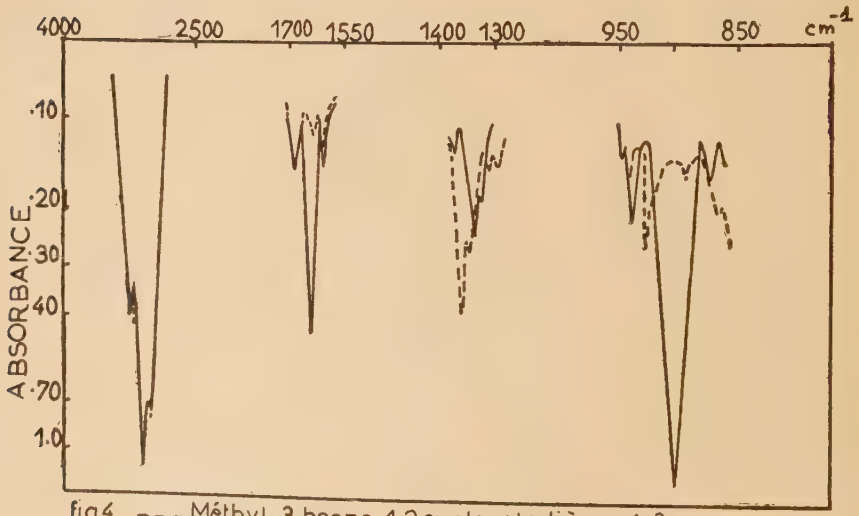


fig 4 --- Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3
——Méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène.

En effet :

— le spectre I.R. et l'indice du composé obtenu sont identiques à ceux du carbure (XVIIIa) que nous avons synthétisé précédemment d'une façon certaine ;

— de plus, nous n'avons pu déceler la présence du formol dans les produits de coupure de l'ozonide dérivant de (XVIIIa), non plus que la D.N.P. correspondant à la benzo-1.2 cyclooctènone-3 (XVII).

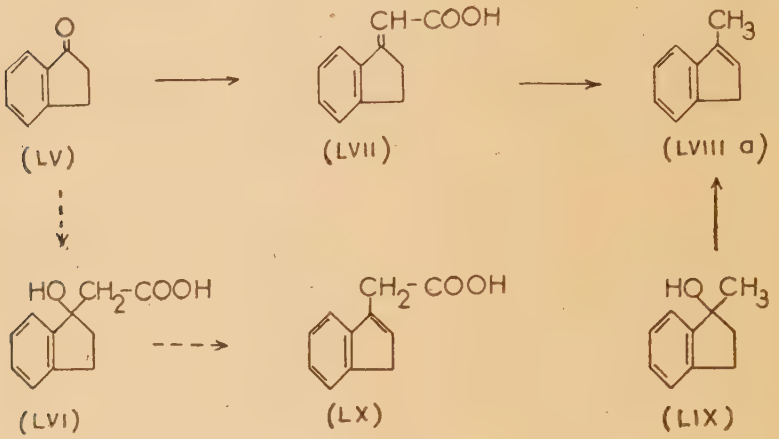
Il est probable que les auteurs allemands ont entraîné une impureté cétonique en cours de synthèse, la réaction initiale de Grignard entre le bromure de méthyl-magnésium et la benzo-1.2 cyclooctènone-3 (XVII) se faisant assez mal ; ceci expliquerait également le rendement inhabituel qu'ils ont obtenu.

Cette étude nous a donc permis de faire une mise au point sur la déshydratation acido-catalysée du méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctènol-3 (LIV), qui conduit uniquement au carbure correspondant à double liaison intracyclique. En outre, du fait de la stabilité des deux isomères (LII) et (XVIIIa), nous constatons à nouveau une différence de comportement entre les séries benzocycloheptènique et benzocyclooctènique : dans le premier cas, des résultats différents avaient été observés. Notons également que la stabilité du groupement méthylène juxtanucléaire en série benzocyclooctènique explique assez bien le résultat obtenu lors de la synthèse du méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5 (XXXIXb) (Cf. chap. I).

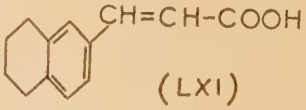
Finalement, ce travail commencé à propos de l'orientation d'une réaction de déshydratation dans un cas bien défini nous a amenés à étendre la synthèse de Vilkas aux benzocyclanones en C_6, C_7 et C_8. Il était naturel de l'appliquer aussi à des cétones hydroaromatiques possédant un noyau cyclénique à 5 éléments, c'est-à-dire aux indanones-1.

Dès le début, nous avons été arrêtés par la réaction de Réformatsky sur l'indanone-1 (LV). Plusieurs auteurs ayant condensé le bromacétate d'éthyle sur la cétone (LV) ne sont pas parvenus à isoler l'hydroxy-acide attendu (LVI). Braun et coll. [21] obtiennent après saponification un acide éthylénique F = 85°, auquel ils donnent la formule (LVII). Par chauffage de celui-ci, il se produit un dégagement de CO_2 en même temps qu'une migration de la double liaison pour conduire au méthyl-3 indène (LVIIIa). D'autre part, Taylor [22] effectuant la même réaction obtient aussi un acide insaturé, mais de fusion 93-95°, auquel il attribue la structure (LX) aidé en cela par le spectre ultra-violet de ce produit (λ max= 254 mμ). Mais tous ces chercheurs décomposent le complexe zincique consécutif à la réac-

tion de Réformatsky au moyen d'acide sulfurique. Ce milieu acide pouvait suffire à entraîner la déshydratation de (LVI) et par là, expliquer la formation d'un acide éthylénique.



C'est pourquoi nous avons reproduit la condensation du bromacétate d'éthyle sur l'indanone-1 (LV), puis traité le mélange réactionnel avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après hydrolyse, nous avons obtenu un produit de fusion 196°, différent donc de ceux donnés dans la bibliographie, et dont cependant l'analyse indique une formule brute $C_{11}H_{10}O_2$ correspondant à un acide éthylénique (LVII) ou (LX). Le spectre U.V. ne présente aucun maximum dans la région de 250 mμ, ce qui élimine immédiatement la structure possible (LX). Le spectre d'absorption très découpé, qui possède de nombreux sommets : 213, 219, 225,5, 232,5, (262,5), 273,5, 283.5, 305, (314) de forte intensité ($\log \varepsilon \# 4$), conviendrait pour un acide de structure telle que (LVII) : l'allure générale de la courbe se rapproche du spectre présenté par l'acide 1.2.3.4 tétrahydronaphtyl-6) β acrylique (LXI) [23].

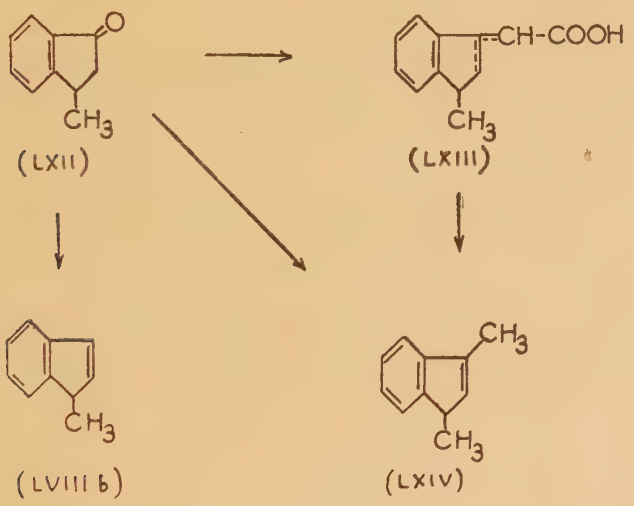


(LXI)

Par chauffage en présence de cuivre et de quinoléine de l'acide éthylénique $C_{11}H_{10}O_2$, nous n'avons pas isolé le méthylène-1 indène, mais le méthyl-3 indène (LVIIIa). Nous avons vérifié qu'aucune transposition de double liaison ne s'était produite à

l'intérieur du cycle en C_5 : en effet, le carbure (LVIIIa) obtenu présente un spectre infra-rouge différent de celui donné par le méthyl-1 indène (LVIIIb) que nous avons préparé par déshydratation du méthyl-3 indanol-1, lui-même synthétisé à partir de la cétone (LXII).

Le schéma réactionnel a été reproduit sur la méthyl-3 indanone-1 (LXII). La réaction de Réformatsky fournit à nouveau un acide insaturé (LXIII) solide, $C_{12}H_{12}O_2$ dont la structure probable, au vu du spectre ultra-violet ($\lambda_{max.}^{alc.}$: 213, 219,5, 226, 233, inf. 262,5, 274, 284, 305, inf. 312,5 mμ) est celle d'un composé possédant une double liaison extérieure au noyau cyclé-



nique. Le diméthyl-1.3 indène (LXIV) a ensuite été obtenu par pyrolyse de l'acide (LXIII). Ce même carbure a d'ailleurs été synthétisé par une réaction de Grignard entre la cétone (LXII) et l'iodure de méthyl-magnésium, puis déshydratation de l'alcool correspondant.

De tout ceci, il résulte qu'aucun carbure à double liaison juxtacyclique n'a pu être préparé en série indénique. On voit donc là encore, et c'est normal, une différence très nette lorsque l'on passe des indènes aux dihydronaphtalènes.

CHAPITRE III

SPECTRES ULTRA-VIOLET ET RAMAN DE CÉTONES ET CARBURES BENZOCYCLÉNIQUES

Les synthèses que nous venons d'exposer, intéressantes en elles-mêmes, présentent en outre l'avantage de mettre à notre portée des produits (cétones et carbures conjugués) dont nous pouvons alors donner les caractéristiques spectrographiques. De plus, et c'est surtout ce point de vue qui nous attirait, il devenait possible d'établir des comparaisons entre ces composés encore inconnus pour la plupart, et leurs nombreux homologues benzocycléniques.

En ce qui concerne les cétones, nous n'avons pas voulu entreprendre l'analyse de leur spectre infra-rouge : hormis le déplacement vers les petits nombres d'ondes de la fréquence liée à la vibration de valence du groupement carbonyle, lorsque la conjugaison entre la fonction cétone et le noyau benzénique croît, les variations de longueurs d'onde observées au cours de l'étude des différents composés sont trop peu marquées pour permettre d'en tirer des conclusions précises.

Nous avons rassemblé dans le tableau I (*) les spectres d'absorption en lumière ultra-violette de différentes indanones-1 (col. 1), tétralones-1 (col. 2), benzosubérones (col. 3) et benzocycloocténones (col. 4). Nous n'avons mentionné ici que les maxima d'absorption correspondant d'une part à la transition $N \rightarrow V$ qui reflète le plus clairement la relation géométrique

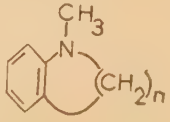
(*) Page 95.

entre le noyau benzénique et le groupement carbonylé qui lui est conjugué (bande K, région 240-250 mμ) ; et d'autre part à la transition du noyau benzénique (bande B, région 290 mμ). Les intensités respectives sont également données. Nous rappellerons tout d'abord quelques résultats relevés dans la littérature.

En ce qui concerne les benzocyclanones non substituées, des auteurs français [24] avaient constaté que le maximum d'absorption des bandes K et B variait peu par passage de l'indanone à la benzosubérone. Par contre, les coefficients d'extinction moléculaire correspondant à ces λ max diminuent avec l'augmentation du nombre de chaînons carbonés du noyau cyclénique. Ils avaient noté de plus que pour la benzosubérone, l'intensité d'absorption se trouve être la même que celle des bandes correspondantes de l'ortho-méthyl-propiophénone. Ceci pouvait indiquer que la déformation du noyau benzénique due au cycle qui lui est accolé, importante pour l'indanone, devient faible dans le cas de la benzosubérone, ce qui la rapproche d'une cétone à chaîne ouverte.

En 1952, Huisgen et Rapp [10] étudient les D.N.P. des benzocyclénones en C_5, C_6, C_7 et C_8 ; c'est-à-dire des composés possédant un chromophore plus volumineux que le système Φ—C=O. Ils remarquent que l'augmentation de cycle s'accompagne d'un effet hypsochrome ; et obtiennent le même λ max (367 mμ) pour les D.N.P. de la benzo-1.2 cycloocténone-3 et de la cyclohexanone : la conjugaison des chromophores disparaît complètement dans la cétone en C_8. (Ces auteurs notent également une légère diminution du log ε par passage d'un composé à son homologue supérieur). Les mêmes résultats ont été constatés par des auteurs américains [25].

Plus tard, Hedden et Brown [26] ont mentionné le fait que les variations spectroscopiques des benzocyclénones sont de très près parallèles à celles de benzocyclamines correspondantes pour une même transition. Or, par un calcul mathématique utilisant des mesures expérimentales, ils trouvent des angles de torsion de 37° ou 45° suivant que l'hétérocycle accolé au noyau benzénique possède 7 ou 8 éléments (n = 4 ou 5).



C'est d'ailleurs cette valeur de 45° que Schubert et Coll. [27] ont attribuée directement à l'angle de torsion Φ — CO dans la benzocycloocténone. De plus, ces mêmes auteurs, en comparant

les spectres U.V. des oximes de la tétralone et de la benzocycloocténone, constatent un fort effet hypochrome dans le dernier cas, causé une fois encore par la torsion du groupement = N — OH hors du plan du benzène.

Braude et Coll. [28] calculaient à partir des coefficients d'extinction moléculaire expérimentaux : ε de la tétralone et de la benzosubérone, comparée à la valeur : ε_0 de l'acétophénone considérée comme plane, un angle Φ — CO égal à 22° pour la cétone en C_6 et à 39° pour celle en C_7 ; ce qui était d'ailleurs en accord avec les modèles moléculaires.

Enfin, Huisgen et Coll. [29], ayant calculé les forces d'oscillateurs à partir de valeurs mesurées de ε, en déduisent des angles interplanaires croissant avec l'augmentation des dimensions du noyau cyclénique : 0° pour la tétralone ; 29° pour la benzosubérone ; 37° pour la benzocyclooctanone et 44° pour la benzocyclononanone.

De toutes ces données bibliographiques, une conclusion s'impose : l'accroissement de la chaîne méthylénique fermée s'accompagne d'un rejet progressif du groupement C = O hors du plan benzénique, ce qui a pour effet de diminuer la conjugaison, et par conséquent de modifier profondément les spectres U.V. Nous devons donc nous attendre à observer des effets hypso- et hypochromes dans toutes les lignes horizontales du tableau I, en allant de gauche à droite. Et c'est en fait ce que l'on note (la série indanique constituant un cas particulier). Alors que l'effet hypsochrome est net dans tous les cas, le déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde est particulièrement visible dès que l'on aborde les benzocyclohepténones et benzocycloocténones dialcoylées (lignes D et E). L'effet hypsochrome de 6 mμ pour la bande K entre les cétones en C_6 et en C_7, passe de 6 à 13 mμ entre les cétones en C_7 et C_8 ; le maximum correspondant à la transition N $\longrightarrow$ V devenant même une inflexion en série benzocycloocténique (une explication en est proposée plus loin). Signalons que les effets observés pour la bande K se retrouvent également pour la bande B.

Passons maintenant des cétones non alcoylées aux composés d'une même série mono ou disubstitués en α de la fonction carbonyle (colonnes verticales du tableau I). La présence du radical alcoyle peut amener une gêne stérique à la conjugaison qui influencera plus ou moins, suivant son intensité, les maxima d'absorption et leur intensité.

En séries indanique (col. 1) et tétralinique (col. 2) le groupement C = O étant approximativement dans le plan du noyau benzénique, l'encombrement provoqué par les radicaux alcoyles semble assez faible pour ne modifier que très peu l'absorption. Mais dès que l'on aborde les colonnes 3 et 4, c'est-à-dire des composés possédant, nous l'avons vu, un groupe C = O déjà fortement déporté hors du plan du benzène, à cause de la structure non planaire du noyau cyclénique, alors l'introduction d'un, et à fortiori de deux alcoyles, ne peut que créer un empêchement stérique supplémentaire. Ceci doit se traduire par des effets hypso et hypochromes. Il n'est que de consulter le tableau I pour en avoir confirmation. Nous n'avons pas jugé utile de calculer les angles de torsion θ faits par le plan benzénique et la fonction carbonylée. En effet, ces calculs étant basés sur une mesure expérimentale de ε, et faisant intervenir le terme ε^2, il est évident qu'une très faible variation de la valeur de cette mesure se répercutera en donnant des différences angulaires importantes.

Quant aux cétones possédant un radical alcoyle en α', il est probable que celui-ci n'a que peu d'influence sur la conjugaison du chromophore Φ — CO. Effectivement, leurs spectres sont assez semblables à ceux de benzocyclénones non substituées.

Nous avons pu obtenir quelques spectres de diffusion Raman concernant certaines benzocyclénones ; quoique la raie correspondant à la vibration du carbonyle soit ici moins intense que dans les spectres infra-rouge, on peut cependant en suivre les déplacements avec plus de précision.

En principe, la présence de groupements non saturés dans une molécule de cétone donne une diminution de fréquence du carbonyle, d'autant plus grande que la conjugaison est plus importante. On devrait donc s'attendre à une exaltation de la fréquence par passage de l'indanone à la benzocycloocténone. Cependant, Biguard [30] et Kohlrausch [31] ayant étudié l'influence de la tension des cycles sur les spectres Raman, ont noté que pour les cyclanones, ν C = O se déplace vers les grands nombres d'ondes lorsque la tension théorique croît. Le même phénomène se reproduit pour les benzocyclénones [32]. De plus, les écarts entre deux termes successifs diminuent quand les dimensions du cycle augmentent.

Les mesures que nous avons faites à propos de la benzosubérone (I) et de la benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII) sont en concordance avec ces résultats (Tableau II).

TABLEAU II

	ν C=O	Δν
Indanone-1	1714 cm^{-1}	
		32
Tétralone-1	1682	
		11
Benzosubérone (I)	1671	
		5
Benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII)	1666	

D'autre part, lorsque l'on compare les spectres Raman de l'acétophénone et d'une di- ou trialcoyl-acétophénone [33], l'intensité de la fréquence du carbonyle est fortement atténuée. On introduit dans la molécule un radical encombrant qui affecte fortement la conjugaison, donc affaiblit l'intensité de la raie Raman [34]. Ceci est manifeste pour les quelques composés consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Phényl-propyl cétone	**1687**	**(45)**	(Ethyl-1) cyclopentyl-	**1672**	**(8)**
	1598	(70)	phényl cétone	1602	(18)
Benzosubérone (I)	**1671**	**(65)**	Méthyl-4 benzo-1.2	**1681**	**(37)**
	1595	(76)	cyclohepténone-3 (Va)	1600	(52)
Benzo-1.2 cyclooc-	**1666**	**(30)**	Diméthyl-4.4 benzo-1.2	**1693**	**(11)**
ténone-3 (XVII)	1593	(52)	cycloocténone-3 (XIXa)	1607	(18)

Nous constatons en outre que la présence de radicaux alcoyles en α de la fonction cétonique semble rapprocher les benzocyclénones de phényl-cétones à chaîne ouverte (1 685 cm^{-1}).

* * *

Si nous passons maintenant aux carbures du type « A », (synthétisés au cours du premier chapitre), ces composés possèdent là encore une double liaison conjuguée avec le noyau benzénique, mais intérieure cette fois au noyau cyclénique. Il est bien évident a priori que l'augmentation de la chaîne méthylénique influera fortement sur la conformation de ce cycle, et par là sur la conjugaison du chromophore $\Phi - C = C -$. On devra donc s'attendre ici à des effets beaucoup plus marqués que dans le cas des cétones par agrandissement de cycle. Au contraire, l'introduction de substituants sur cette double liaison devrait agir beaucoup moins pour les carbures que dans les séries cétoniques : l'apport de volume dû à ces radicaux n'intervenant qu'assez faiblement sur la géométrie du cycle, donc sur l'absorption caractéristique du groupement styryle.

Nous avons réuni dans un tableau les données spectrographiques U.V. concernant les carbures « A », en séries tétralinique, benzocycloheptadiénique et benzocyclooctadiénique (nous n'avons pas jugé utile d'inclure les valeurs correspondant à la série indénique, celle-ci constituant ici encore, comme pour les cyclénones, un cas particulier) (tableau IV, page 96).

Dans toutes les lignes horizontales de ce tableau, on constate comme nous venons de le prévoir, un fort déplacement vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on va de la gauche vers la droite (cycles croissants), accompagné d'un léger effet hypochrome, exception faite pour la ligne C à propos de laquelle nous reviendrons plus loin. Rappelons qu'Huysgen [9] avait également constaté un effet hypsochrome de 15 mμ par passage du benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 au benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 ; ceci montre une augmentation importante de l'encombrement stérique, et indique que la double liaison éthylénique est tournée hors du plan du benzène. Nous noterons encore dans ce tableau que le carbure en C_8 se rapproche du composé correspondant à chaîne ouverte, son maximum d'absorption étant très voisin de celui de l'α-méthyl-styrène cis.

Plusieurs cas vont se présenter lorsque nous abordons l'étude des carbures substitués par des radicaux alcoyles sur la double liaison oléfinique.

1) Carbures monoalcoylés en α (lignes B et C, tabl. 4).

On sait que par passage de l'α méthyl-styrène cis à l'α—β diméthyl-styrène trans, qui ne diffère du premier que par la présence d'un radical alcoyle supplémentaire adjacent au noyau benzénique, on observe un effet hypsochrome de l'ordre de 5 mμ pour la bande K, le log ε correspondant subissant une légère diminution. Ces effets ont été attribués à l'encombrement stérique provoqué par le groupement alcoylé en α du noyau ben-

	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)		$\lambda^{alc.}_{max.}$ (log ε)	Δλ
α-méthyl styrène cis (alcool) [37]	**240,6** (4,14)	α-β diméthyl styrène trans [38]	**235** (3,912)	—5
Dihydro-1.2 naphtalène	**260** (3,96)	Méthyl-4 dihydro-1-2 naphtalène	**262** (3,875)	+2
Benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3	**253** (4,145)	Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa)	**246** (3,835)	—7
Benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV)	**241,8** (3,935)	Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa)	**235** (3,855)	—7

zénique [35]. HARRAND et coll. [34] suggèrent que ce n'est pas tant la gêne stérique qui affecte le maximum d'absorption, que le fait de la « coupure » de la conjugaison entre le noyau du benzène et la double liaison, provoquée par le substituant (la circulation des électrons π autour du chromophore serait gênée). Nous pensons également que c'est cet effet qui se manifeste dans le passage des benzocycladiènes-1.3 en C_7 et C_8 aux méthyl-3 benzocycladiènes-1.3 correspondants. Remarquons une fois encore que le méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa) absorbe à la même longueur d'onde que l'α—β diméthyl-styrène trans, et est donc proche d'un carbure alicyclique.

Si la double liaison est substituée par un radical phényle (ligne C du tableau 4), le cas est différent. En effet, il est vraisemblable que ce deuxième noyau va augmenter quelque peu l'encombrement stérique de la molécule. Cependant sa présence accroît la résonance du système, donc sa conjugaison ; et l'on n'observera pas l'effet hypsochrome constaté lorsque le radical est un méthyle.

2) CARBURES MONOALCOYLÉS EN β (lignes D et E, tabl. 4).

OVERBERGER [35] étudiant l'influence de substitutions sur la double liaison oléfinique du styrène, pense que dans le cas où la substitution est en β du noyau benzénique, la gêne stérique n'intervient pratiquement pas, et en tout cas est fortement dominée par l'effet d'hyperconjugaison. Il en résulte une augmentation de la résonance. On doit donc s'attendre à un déplacement

	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)		$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)	$\Delta\lambda$
α-méthyl styrène cis	**240,6**	(4,14)	α-α diméthyl styrène [60]	**246** (4,07)	+6
Dihydro-1.2 naphtalène	**260**	(3,96)	Méthyl-3 dihydro-1.2 naphtalène	**263** (4,06)	+3
Benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3	**253**	(4.145)	Méthyl-4 benzo-1.2-cycloheptadiène-1.3 (VIa)	**254-5** (4,1)	+2
Benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV)	**241,8**	(3,935)	Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXVIIIa)	**244-5** (3,947)	+2,5

bathochrome de la bande K. Cet effet qui est de + 6 mμ lorsque l'on passe de l'α méthyl-styrène cis à l'α—α diméthyl styrène, se retrouve en série benzocycladiénique, mais diminue avec l'augmentation de cycle ; ce qui tend à vérifier l'assertion faite plus haut, suivant laquelle un substituant placé sur la double liaison éthylénique ne doit modifier qu'assez faiblement les spectres U.V. Les intensités restent inchangées.

3) Carbures dialcoylés en α—β (lignes F et G, tabl. 4).

Théoriquement, nous aurons ici la superposition des effets décrits pour les deux cas précédents : le déplacement hypsochrome provoqué par le radical en α du noyau benzénique sera compensé par l'augmentation de longueur d'onde causée par l'alcoyle en β. C'est exactement ce que l'on observe par comparaison de l'α méthyl-styrène cis avec l'α—α—β triméthyl styrène ($\Delta\lambda = 0$).

	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)		$\lambda^{alc.}_{max.}$ (log ε)	Δλ
α-méthyl styrène cis	**240,6**	(4,14)	α-α-β triméthyl styrène [60] **240** (3,98)	0
Dihydro-1.2 naphtalène	**260**	(3,96)	Diméthyl-3.4 dihydro-1.2 naphtalène **265** (3,975)	+5
Benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3	**253**	(4,145)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IVa) **254-5** (3,72)	+1-2
Benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV)	**241,8**	(3,935)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXa) **236** (3,795)	—6

Cependant, il semble que ceci ne soit pas valable pour les carbures benzocycladiéniques. Mais si l'on compare le tableau précédent à ceux que nous avons donnés à propos des carbures monoalcoylés en α ou en β, et dont il devrait être la synthèse, on voit que les valeurs trouvées ne sont pas tellement aberrantes, sauf peut-être pour les benzo C_7.

4) Quant aux carbures alcoylés en α' (lignes H, I, J, K), nous ne pouvons nous permettre de comparaison. Mais nous constatons que, comme dans le cas des cétones, les substituants n'ont aucune influence sur le spectre d'absorption.

En résumé, en ce qui concerne les carbures « A », ce sont essentiellement les dimensions du cycle qui conditionnent les variations spectrographiques U.V. ; en même temps que la présence d'une substitution en α du noyau benzénique, celle-ci intervenant cependant un degré moindre.

Les spectres Raman de quelques benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 ont été obtenus. Nous donnons pour chaque composé étudié le groupe de raies qui se situe dans la région 1600-1700 cm^{-1}, celle vers 1650 cm^{-1} caractérisant la double liaison éthylénique et celle vers 1600 cm^{-1} appartenant à la vibration du ben-

zène. KOHLRAUSCH [31] avait noté que l'addition d'un radical alcoyle sur la double liaison d'un cyclène provoquait un déplacement de la fréquence vers les grands nombres d'ondes de l'ordre de 20 cm^{-1}. De plus, ici comme dans l'U.V., la présence en α du noyau benzénique d'un groupement méthyle qui « coupe » la conjugaison [34] doit conduire à une diminution de l'intensité des raies. Bien que la fréquence varie peu, on

Benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 ...	**1640** (84)	**1594** (44)	**1570** (36)
Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa)	**1640** (83)	**1600** (68)	**1571** (33)
Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IVa)	**1650** (45)	**1601** (48)	**1578** (15)
Méthyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVa)	**1654** (81)	**1601** (41)	**1574** (34)
Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVc)	**1656** (84)	**1598** (54)	**1571** (37)
Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa)	**1661** (56)	**1599** (42)	**1570** (21)

observe effectivement cet affaiblissement marqué pour la bande ν C = C lorsque l'on passe du benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 au méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3. Les intensités des raies du benzène et de la double liaison éthylénique sont beaucoup plus rapprochées dans le deuxième cas que dans le premier ; ce qui revient à dire que l'intensité de la raie ν C = C est plus faible dans le cas du dérivé substitué. Lorsque l'on considère la diffusion du diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 le rapport des intensités est même inversé. Par contre, la présence de méthyles sur les atomes de carbone autres que ceux de la double liaison n'a pratiquement aucune influence sur le spectre Raman.

Enfin, le spectre Raman du méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 montre une augmentation de la fréquence ν C = C par rapport à celle de son homologue en C_7, alors que KOHLRAUSCH ne notait aucune différence par passage du cyclohexène au cycloheptène.

* * *

Pour les carbures du type « B », c'est-à-dire possédant un chromophore phényl-butadiène, l'augmentation de conjugaison apportée par la seconde double liaison doit amener des effets bathochromes et hyperchromes dans les spectres U.V. On retrouvera donc ici la relativité existant entre l'α méthyl-styrène cis et le phényl-butadiène. Effectivement, le passage des carbures diéniques aux triéniques est marqué par un

déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, de l'ordre de 20 mμ. (Lignes horizontales du tableau V).

TABLEAU V

	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)		$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)
α-méthyl styrène cis	**240,6** (4,14)	Phényl-butadiène cis [36]	**265,5** (4,27)
Benzo-1.2 cyclo-heptadiène-1.3	**253** (4,145)	Benzo-1.2 cyclo-heptatriène-1.3.5 (XXIX)	**273** (3,83)
Benzo-1.2 cyclo-octadiène-1.3 (XV)	**241,8** (3,935)	Benzo-1.2 cyclo-octatriène-1.3.5 (XXXVII)	**264** (3,795)

Cependant, on note ici encore l'effet causé par l'agrandissement du noyau cyclénique : diminution du maximum d'absorption par passage d'un cycle en C_7 à un cycle en C_8 (colonnes verticales). WITTIG [36] avait noté que le déplacement hypsochrome du benzocycloheptatriène-1.3.5 vis-à-vis du phénylbutadiène cis découle d'un fort empêchement stérique à la coplanéité pour le composé cyclique.

Pour les carbures du type « B » alcoylés, seuls quelques produits benzocyclohepténiques ont pu être étudiés. Pour eux, nous observons également l'effet bathochrome dû à la longueur accrue du système résonant (surtout dans le cas du phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5).

Benzo-1.2 cyclo-heptadiène-1.3	**253** (4,145)	Benzo-1.2 cyclo-heptatriène-1.3.5 (XXIX)	**273** (3,83)
Phényl-3 benzo-1.2 cyclohepta-diène-1.3 (IIb)	**254** (4,067)	Phényl-3 benzo-1.2 cyclohepta-triène-1.3.5 (XXXb)	**286** (4,015)
Méthyl-3 benzo-1.2 cyclohepta-diène-1.3 (IIa)	**246** (3,835)	Méthyl-3 benzo-1.2 cyclohepta-triène-1.3.5 (XXXa)	**274** (3,83) [59]
Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclohep-tadiène-1.3 (IVa)	**254-5** (3,72)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXVa)	**262** (3,706)
Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclo-heptadiène-1.3 (IVb)	**253** (3,86)	Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclo-heptatriène-1.3.5 (XXXVb)	**262,5** (3,775)
Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cyclohepta-diène-1.3 (XIVc)	**256,5** (4,23)	Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cyclohepta-triène-1.3.5(XXXIc)	**286** (3,87)

Nous remarquerons à nouveau qu'une monosubstitution en 3 ou une disubstitution en 3.4 cause un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption par rapport au composé non alcoylé.

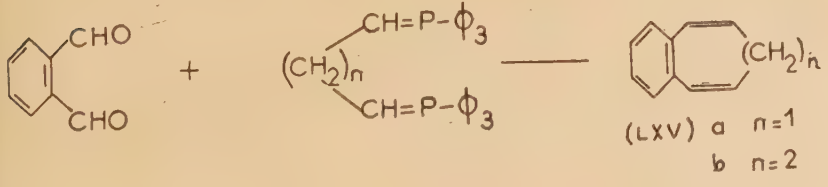
Ces résultats nous permettent de constater du point de vue spectrographique ce qui était déjà fort apparent à propos de la réactivité chimique, c'est-à-dire d'une part, la coupure très nette entre les cycles à 6 chaînons carbonés, et ceux possédant 7 et 8 carbones ; et d'autre part, à l'intérieur de ce dernier groupe, la différenciation de structure géométrique comme de comportement chimique entre les composés possédant un noyau cyclohepténique ou cycloocténique.

CHAPITRE IV

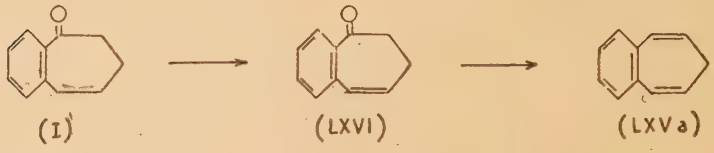
CARBURES BENZOCYCLÉNIQUES EN C_7 et C_8 POSSÉDANT LA CONJUGAISON ORTHO-DIVINYLBENZÈNE

Poursuivant nos réactions d'aromatisation de benzocycloheptènes et benzocyclooctènes, il restait encore une structure différente à réaliser, celle de carbures où les deux doubles liaisons éthyléniques sont encore conjuguées, mais cette fois au travers du noyau aromatique, c'est-à-dire des composés du type « C ».

Quelques produits possédant cette structure étaient déjà connus : Wittig [36] par action de l'aldéhyde phtalique sur un bis (triphényl) phosphorane isole les benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa) et benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXVb).

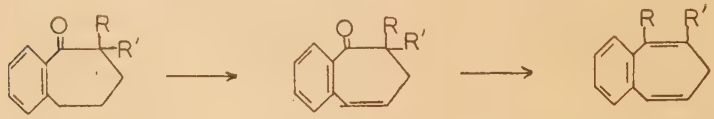


Le carbure (LXVa) avait également été obtenu par des auteurs anglais [41] par pyrolyse du toluène. Nous-mêmes avons préparé le benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa) par la voie suivante [3] : la benzosubérone (I) traitée par le N-bromosuccinimide, puis par la collidine, donne la benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVI) déjà préparée par transposition



baso-catalysée de la benzo-1.2 bicyclo-(2.1.0.) heptanone-3 [42] [43]. La cétone (LXVI) réduite par l'hydrure d'aluminium et de lithium, et l'alcool obtenu déshydraté au moyen de sulfate acide de potassium, conduit au benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa) identique en tous points à celui synthétisé par Wittig.

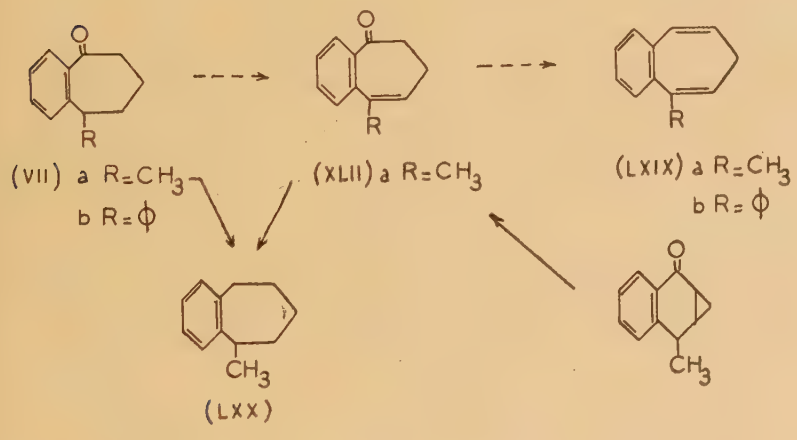
C'est cette méthode que nous avons utilisée dans la préparation des carbures du type « C ». C'est ainsi que les cétones (LXVIIa) et (LXVIIb) dérivant respectivement des composés (Va) et (Vb), sont à l'origine des méthyl-4 et éthyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.6 (LXVIIIa) et (LXVIIIb). De



(V)	(LXVII)	(LXVIII)
a R=H R'=CH_3	a R=H R'=CH_3	a R=H R'=CH_3
b R=H R'=C_2H_5	b R=H R'=C_2H_5	b R=H R'=C_2H_5
(III) a R=R'=CH_3	c R=R'=CH_3	c R=R'=CH_3
b R-R'=$(CH_2)_4$	d R-R'=$(CH_2)_4$	d R-R'=$(CH_2)_4$

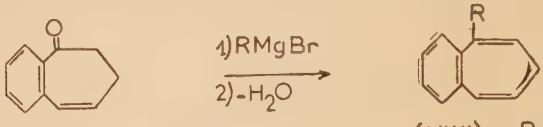
même, la déshydratation avec transposition rétropinacolique des alcools correspondant aux cétones (LXVIIc) et (LXVIId) nous a conduits aux diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIc) et cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIId). Le carbure (LXVIIId) déshydrogéné par le palladium sur charbon fournit ici, comme dans le cas du carbure triénique 1.3.5 (XXXVb), le dibenzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI) : il y a hydrogénation de la double liaison éthylénique simultanément à la déshydrogénation du noyau cyclohéxénique [16] [44].

Mais, ce schéma ne semble pas applicable aux alcoyl-7 benzo-1.2 cyclohepténones-3 (VII). L'action successive du N-bromosuccinimide et de la collidine n'amène pas la formation attendue d'une double liaison en α', opposée à la fonction cétonique ; ou tout au plus avec un rendement très faible. En effet, les spectres infra-rouge des cétones obtenues dénotent un mélange contenant une forte proportion du composé de départ. Nous avons signalé plus haut (chap. II) sans en donner de preuve qu'un essai tenté en vue de synthétiser le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa) suivant ce processus, s'était avéré négatif. Le spectre I.R. montre, à côté du produit (XLII) espéré, la présence d'un pourcentage prédominant de cétone initiale (VIIa). De plus, nous ne retrouvons pas la courbe d'ab-



sorption U.V. donnée par JULIA [45] pour la cétone (XLII) obtenue par transposition baso-catalysée de la benzo-bicyclohepténone correspondante. Enfin, une réaction de Wolf-Kishner effectuée sur le composé de structure (XLIIa) conduit non pas au méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa), mais au méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptène (LXX), que nous avons d'autre part synthétisé à partir de la cétone (VIIa) (mêmes spectres U.V. et I.R.). Ceci prouve bien que le passage de la cétone (VIIa) à la diénone (XLIIa) ne s'est pratiquement pas réalisé. De même, un essai de bromation/déshydrohalogénation sur le produit (VIIb) ne donne rien de significatif. Il est possible que la présence d'un radical alcoyle en α du noyau benzénique gêne la bromation en cette position.

Nous étions donc dans l'impossibilité d'atteindre les carbures (LXIXa) et (LXIXb) d'une manière rentable par le schéma général donné plus haut. C'est pourquoi nous nous sommes adressés à la voie suivante : une réaction de Grignard entre la cétone (LXVI) et soit le bromure de phényl-magnésium, soit

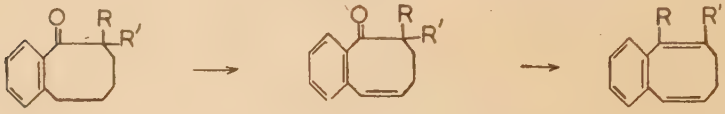


(LXVI) (LXIX) a R=CH_3 b R=ϕ

l'iodure de méthyl-magnésium, conduit aux alcools tertiaires correspondants que l'on déshydrate en carbures (LXIXb) et (LXIXa), ainsi beaucoup plus facilement accessibles.

Nous avons ensuite fait l'application de ces différentes synthèses à la série benzocycloocténique. La bromation, suivie de déshydrohalogénation des cétones (XVII), (XXVIIa), (XXVIIb), (XIXa) et (XIXb) permet d'isoler les composés (LXXI), à l'origine des carbures (LXVb) déjà synthétisé, et (LXXII) tous inconnus.

Nous n'avons pas effectué l'aromatisation totale de (LXVb) en benzocyclooctatétrène, cette transformation ayant été réalisée par Wittig en plusieurs étapes [36]. Par contre, en déshydrogénant le cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIe), nous avons retrouvé ici l'hydrogénation d'une dou-



(XVII) R=R'=H
(XXVII) a R=H R'=CH_3
b R=H R'=C_2H_5
(XIX) a R=R'=CH_3
b R-R'=$(CH_2)_4$

(LXXI) a R=R'=H
b R=H R'=CH_3
c R=H R'=C_2H_5
d R=R'=CH_3
e R-R'=$(CH_2)_4$

(LXVb) R=R'=H
(LXXII) b R=H R'=CH_3
c R=H R'=C_2H_5
d R=R'=CH_3
e R-R'=$(CH_2)_4$
f R=ϕ R'=H
g R=CH_3 R'=H

ble liaison du noyau cycloocténique (comme en série benzocyclohepténique) pour donner le dibenzo-(a.c) cyclooctadiène-1.3, solide, caractérisé par son spectre U.V. [12].

Des réactions magnésiennes sur la cétone (LXXIa) fournissent les phényl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIf) et méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIg). Signalons pour finir que les rendements obtenus en série benzocycloocténique sont encore une fois nettement inférieurs à ceux des composés possédant un noyau cyclénique en C_7.

Ici encore, les composés synthétisés présentaient un intérêt spectrographique certain. Nous avons réuni les spectres d'absorption en lumière ultra-violette des cétones (LXVII) et (LXXI) dans le tableau (VI). Nous y avons ajouté dans un but comparatif ceux des deux seules cétones homologues que l'on connaisse en série dihydronaphtalénique (on sait qu'il est impossible d'isoler les dihydro-1.2 naphtalénones-1 et les alcoyl-2 dihydro-1.2 naphtalénones-1, ces composés se transposant immédiatement en phénols [46]). Les courbes obtenues sont évidemment très différentes de celles données par les cétones saturées correspondantes étudiées dans le troisième chapitre, du fait du changement de chromophore. Mais nous voulions essentiellement étudier l'évolution de l'absorption U.V. des composés par agrandissement du noyau cyclénique. On ne retrouve plus ici les différences constatées à propos des cétones hydroaromatiques saturées. Tout au plus remarque-t-on que les deux sommets voisins à 231 et 236 mμ, présents en séries dihydronaphtalénique et benzocyclohepténique, se fondent en un seul aux environs de 232 mμ pour les benzo-1.2 cyclooctadièn-1. 7 ones -3. Ceci peut être expliqué par le fait que l'introduction dans le noyau cyclénique de double liaison en α du noyau benzénique, confère aux composés (LXVII) et (LXXI) une structure assez rigide pour que l'influence de la longueur de la chaîne méthylénique se fasse beaucoup moins sentir. Il en est de même d'ailleurs par addition de un ou deux radicaux alcoyles en position adjacente au groupement carbonyle. Il faut noter toutefois que les spectres d'absorption des cétones 4.4 dialcoylées (LXXId) et (LXXIe) possèdent des maxima beaucoup moins marqués que pour les produits correspondants (LXVIIc) et (LXVIId). L'encombrement stérique provoqué par ces substitutions est donc encore assez important pour entraîner un abaissement de l'intensité, malgré la rigidité relative de ces molécules.

TABLEAU VI

	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)	$\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε)
Benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVI)	**231,5** (4,38) **238** (4,38) inf. **252** (3,74) inf. **270,5** (3,59) inf. **281,5** (3,41) **321** (3,285)	Benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one 3 (LXXIa)	**232** (4,27) **254** (3,787) **312** (3,247)
Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one 3 (LXVIIa)	**231,5** (4,39) **237** (4,367) inf. **252** (3,72) inf. **270,5** (3,61) inf. **281** (3,475) **317,5** (3,31)	Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXIb)	**233** (4,158) inf. **255** (3,745) **298** (3,225) inf. **316,5** (3,055)
Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one 3 (LXVIIb)	**231** (4,41) **237** (4,37) **255** (3,79) **270,5** (3,62) **297** (3,37) **310** (3,31)	Ethyl-4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one 3 (LXXIc)	**232** (4,235) inf. **250** (3,79) **300** (3,25) inf. **315**
Diméthyl-2.2 dihydro-1.2 naphtalénone-1 (46)	**230** (4,47) **236,5** (4,485) inf. **253,5** (3,67) inf. **273,5** (3,554) inf. **282,5** (3,405) **335** (3,22)		
Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one 3 (LXVIIc)	**231** (4,325) **236,5** (4,295) inf. **255,5** (3,627) inf. **269,5** (3,504) inf. **279,5** (3,30) **315** (3,176)	Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one 3 (LXXId)	**235** (3,89) inf. **255-60** (3,72-3,55) inf. **310-20** (2,59-2,50)
Tétraméthylène-2.2 dihydro-1.2 naphtalènone-1 (46)	**234** (4,23) **239** (4,27) inf. **252,5** (3,915) inf. **275** (3,34) inf. **286** (3,295) **336** (2,885)		
Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one 3 (LXVIId)	**232** (4,56) **238** (4,59) inf. **268** (3,60) **316** (3,315)	Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2cyclooctadiène-1.7 one 3 (LXXIe)	**231** (4,055) inf. **255-60** (3,72-3,64) **302,5** (2,82)

Nous nous sommes également intéressés à l'absorption ultraviolette des carbures du type « C ». Nous donnons tout d'abord à titre de comparaison, les maxima des styrène et ortho-divinyl-benzène, et leurs intensités respectives : $\lambda \overset{\text{alc.}}{\text{max.}}$ mμ (log ε) :

Styrène **248** (4,165)

o-divinyl-benzène [36] **230** (4,31)
inf. **257,5** (4,16)

C'est une variation identique à celle-ci que nous enregistrons entre les courbes des carbures « A » (cf. chap. III) et des carbures « C » (tableau VII). Rappelons que WITTIG [36] avait attribué l'effet hypsochrome observé par passage de l'ortho-divinyl-benzène au benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6, à un empêchement à la coplanéité dans le dernier carbure, les deux doubles liaisons C=C ne se trouvant pas dans le plan du benzène, alors que le chromophore du divinyl-benzène est plan.

TABLEAU VII $\lambda \overset{\text{alc.}}{\text{max.}}$ mμ (log ε)

Benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa)		**226,5**	(4,30)	Benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXVb)		**227**	(4,15)
	inf.	**254**	(3,846)		inf.	**250**	(3,80)
					inf.	**310**	(2,66)
Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXIXa)		**227**	(4,447)	Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIg)		**230**	(3,93)
	inf.	**257,5**	(3,795)				
Phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXIXb)		**247,5**	(4,515)	Phényl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIf)			
Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIc)		**224,5**	(4,265)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7(LXXIId)	inf.	**240**	(3,91)
	inf.	**238,5**	(4,00)		inf.	**266**	(3,625)
	inf.	**256,5**	(3,773)				
Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3 6 (LXVIIId)		**227**	(4,232)	Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3 7 (LXXIIe)	inf.	**230**	(4,15)
		253	(3,925)		inf.	**267,5**	(3,60)
Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIa)		**228,6**	(4,36)	Méthyl-4 benzo-1.2 cycloctatriène-1.3.7 (LXXIIb)		**230,5**	(4,088)
		259,8	(3,868)		inf.	**250**	(3,87)
					inf.	**300**	(2,61)
Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIb)		**220**	(4,30)	Ethyl-4 benzo-1.2 cycloctatriène-1.3.7 (LXXIIc)	inf.	**235**	(4,05)
		256,5	(3,858)		inf.	**250**	(3,885)

Un fait est remarquable dans le parallèle que nous avons établi entre les carbures benzocycloheptatriéniques et benzocyclooctatriéniques (tabl. VII). Alors que les maxima sont encore relativement marqués dans la colonne de gauche du tableau, les courbes d'absorption deviennent presque uniformes pour les benzo-C_8. A tel point qu'il ne nous est pas possible dans le cas du phényl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIf) de préciser un maximum. On ne pourra donc pas s'appuyer sur les spectres U.V. dans cette série pour donner ou confirmer la structure d'un produit. Par contre, les spectres U.V. seront d'une très grande utilité lorsqu'il s'agira d'attribuer la structure « B » ou « C » à un carbure benzocyclatriénique.

Nous donnons également un tableau de spectres de diffusion Raman de quelques benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.6. Nous constatons un parallélisme étroit entre la diffusion de ces composés et celle, étudiée dans le précédent chapitre, des benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 correspondants.

Benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa)	**1637** (78)	**1595** (29)	**1554** (42)
Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXIXa)	**1638** (66)	**1600** (53)	**1554** (40)
Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène 1.3.6 (LXVIIIc)	**1641** (35)	**1600** (60)	**1560** (41)
Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIa)	**1652** (71)	**1598** (58)	**1559** (48)
Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIb)	**1649** (51)	**1596** (81)	**1562** (63)

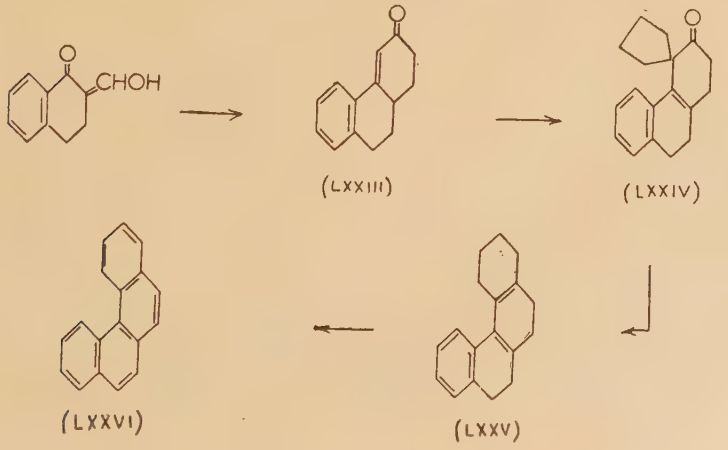
En conclusion, par la synthèse des carbures du type « C », nous avons pu compléter l'étude des benzocycloheptatriènes et benzocyclooctatriènes, commencée à propos des carbures « B ». Les composés « C » font encore apparaître la divergence existant entre les benzocyclènes possédant un noyau à 7 ou 8 carbones. Ici encore, l'aromatisation totale est difficile, si ce n'est impossible à réaliser. Enfin, les rendements faibles de ces synthèses surtout en série benzocycloocténique, ne nous ont pas permis d'étendre plus loin nos investigations dans ce domaine.

CHAPITRE V

COMPOSÉS TÉTRACYCLIQUES POSSÉDANT UN NOYAU CYCLOHEPTÉNIQUE OU CYCLOOCTÉNIQUE

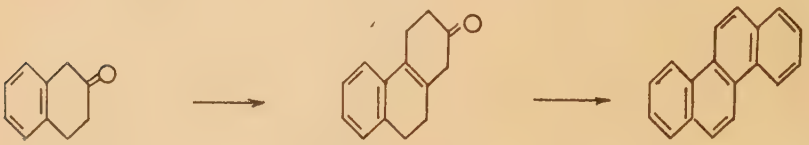
Au cours des chapitres précédents, nous avons synthétisé des composés di- et parfois tricycliques, et plus particulièrement des carbures dibenzocycladiéniques (XXI) et (XXXVI). Nous avons voulu étendre quelque peu notre domaine de recherches en réalisant l'obtention de cétones, et par là de carbures tétracycliques, possédant également un noyau à 7 ou 8 carbones.

Nous nous sommes adressés pour cela à une technique déjà utilisée avec succès dans un but semblable par Christol et coll. [47]. L'action de la méthyl-vinyl-cétone sur l'hydroxyméthylène-2.2 tétralone-1, en milieu basique, permet d'isoler l'hexahydro-1.2.3.9.10.10a phénanthrénone-3 pure (LXXIII).



La dialcoylation de cette cétone au moyen du dibromo-1.4 butane s'effectue avec migration de la double liaison éthylénique pour donner la tétraméthylène-4.4 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrénone-3 (LXXIV). Par déshydratation de l'alcool correspondant, qui s'accompagne d'une transposition rétropinacolique, on obtient le carbure (LXXV), qui est ensuite totalement déshydrogéné au moyen de palladium sur charbon, en benzo-3.4 phénanthrène (LXXVI).

De même, la β tétralone, dans des conditions expérimentales différentes, donne l'hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrénone-2 (LXXVII), à partir de laquelle, suivant le schéma réactionnel déjà indiqué, on obtient le chrysène.

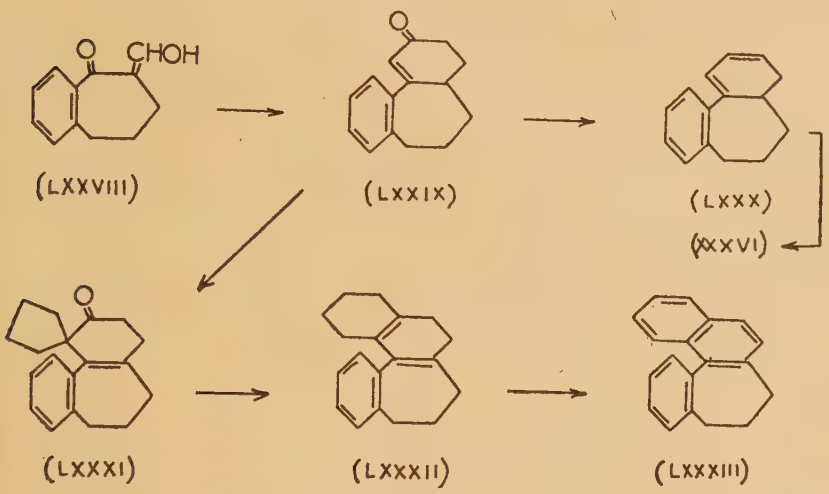


(LXXVII)

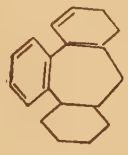
Ce sont ces réactions que nous avons transposées aux benzosubérones et benzocycloocténone-3. Mais avant de commencer l'exposé de ces synthèses, nous tenons à faire remarquer que les auteurs [47] avaient constaté que de faibles variations d'expérimentation pouvaient modifier la nature du composé obtenu. C'est pourquoi nous étudierons d'assez près la structure des cétones tricycliques de départ.

La réaction de Michaël entre la méthyl-vinyl-cétone et l'hydroxy-méthylène-4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (LXXVIII) conduit d'après FUJITA [48] à la cétone (LXXIX) pure. Nous l'avons vérifié de plusieurs manières. – Le spectre infra-rouge de ce composé montre un seul pic cétonique à 5,98 μ, indiquant une fonction cétone conjuguée. – D'autre part, le spectre d'absorption U.V. correspond à la présence d'un chromophore cinnamoyle Φ—CH=CH—CO— (λ max=232 ; 283,5 mμ ; log ε : 4,00 ; 4,08). – Enfin, l'absorption ultra-violette de la D.N.P. de la cétone (LXXIX) montre un maximum à 398 mμ (log ε : 4,525), ce qui constitue une autre preuve de la structure α–β éthylénique du composé (LXXIX). Il n'y a donc ici aucun indice de l'existence d'une cétone isomère qui posséderait la double liaison éthylénique commune aux deux noyaux cycléniques.

L'alcool correspondant à (LXXIX), obtenu par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur ce composé, a ensuite été déshydraté en carbure pour lequel la structure (LXXX)



est la plus probable. Cependant le spectre U.V. de ce produit (λ max=244 mμ ; log ε : 4,07) est en contradiction avec celui obtenu par Bergman et coll. [16] pour un carbure possédant une structure analogue (LXXXIV) ; (ces auteurs donnent deux maxima à 234 et 290 mμ).



(LXXXIV)

Le composé (LXXX) déshydrogéné au moyen de palladium sur charbon à 30 % fournit le dibenzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI), caractérisé par son spectre U.V.

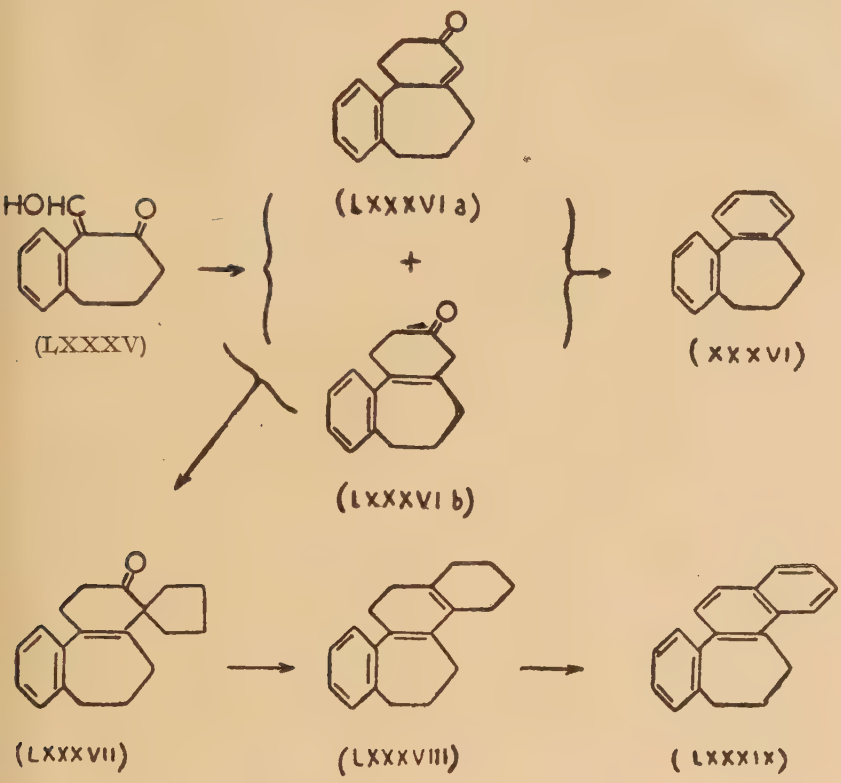
La dialcoylation de la cétone tricyclique (LXXIX) par le dibromo-1.4 butane s'effectue comme prévu avec migration de la double liaison pour donner la cétone β–γ éthylénique (LXXXI). Trois preuves en sont données : — le spectre infra-rouge fait ressortir l'absence de conjugaison du groupement carbonyle (λ C=O : 5,80 μ) :

— l'absorption ultra-violette se situe à 247 mμ (log ε = 3,805), ce qui caractérise le chromophore styryle, compte tenu de l'empêchement stérique ;

— et de plus, la cétone (LXXXI) donne une D.N.P. jaune dont le maximum est à 371 mμ (log ε : 4,435), correspondant à une cétone non conjuguée. Une fois cette certitude établie, le composé (LXXXI) a été réduit en alcool, que nous avons ensuite déshydraté par le bisulfate de potassium. Le carbure isolé (LXXXII) absorbe à 253,5 mμ (log ε : 3,98) dans l'ultra-violet, ce qui cadre assez bien avec la présence du chromophore à conjugaison croisée. Après déshydrogénation de (LXXXII) par le palladium, on obtient un produit liquide qui, bien que ne donnant pas de picrate, possède un spectre U.V. proche de celui d'un composé naphtalénique, et plus particulièrement de l'ortho-tolyl-1. naphtalène. Nous pensons donc que nous sommes en présence d'un benzo-(a) α–β naphto-(c) cycloheptadiène de structure (LXXXIII).

Le même schéma réactionnel a été appliqué à la série β–benzosubérénique. La réaction de Michaël entre la méthyl-vinyl-cétone et l'hydroxy-méthylène-3 benzo-1.2 cyclohepténone-4 (LXXXV) avait déjà été effectuée par des auteurs anglais [19]. Mais, travaillant sur d'assez faibles quantités, ils n'étaient parvenus à isoler la cétone tricyclique de condensation que sous forme de D.N.P. Nous avons reproduit la synthèse (la réaction ne se fait bien qu'à la température ambiante, au lieu de 0° qui est la condition habituelle) ; et nous avons obtenu un composé donnant la D.N.P. décrite par les précédents auteurs. — La D.N.P. présente un maximum à 393 mμ (log ε : 4, 465) dans l'U.V., preuve de la structure conjuguée de la cétone obtenue. — Cependant le spectre I.R. du composé isolé révèle que nous sommes en présence de deux cétones en quantités à peu près égales, l'une conjuguée (λ C=O : 6 μ), l'autre non conjuguée (λ C=O : 5,86 μ). — Le spectre ultra-violet de ce mélange montre un maximum d'absorption à 245,5 mμ (log ε : 3,915) correspondant au chromophore Φ – C=C –. Il est donc probable qu'il s'agit des isomères (LXXXVIa) et (LXXXVIb). Nous n'avons pas jugé opportun de nous attarder sur les produits de déshydratation des alcools correspondant à ces cétones, ce qui nous aurait amenés là encore à un résultat complexe.

Nous nous sommes bornés à constater que la déshydrogénation totale du mélange de carbures obtenus conduisait bien au dibenzo-(a.c) cycloheptadiène (XXXVI) comme prévu.

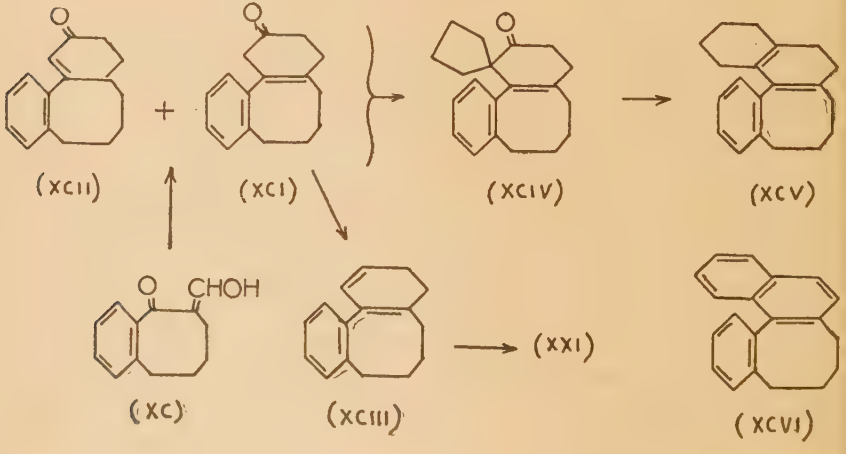


La dialcoylation du mélange de cétones (LXXXVIa) et (LXXXVIb) au moyen du dibromo-1.4 butane ne pouvait se produire qu'avec formation du composé (LXXXVII). Nous en apportons les preuves : — on observe dans l'infra-rouge un seul pic cétonique à 5,85 μ ; — le spectre U.V. présente un λ max à 247,5 mμ (log ε : 4,17) pour le composé cétonique, et à 371,5 mμ (log ε : 4,385) pour la D.N.P. qui en dérive. Ceci confirme la structure (LXXXVII). Nous avons procédé à l'hydrogénation en alcool, suivie d'une déshydratation acido-catalysée pour aboutir au carbure (LXXXVIII). L'accumulation de doubles liaisons à conjugaison linéaire qui se produit ici, déplace le maximum d'absorption U.V. à 258 mμ (log ε : 3,975). Enfin, la déshydrogénation poussée, par le palladium sur charbon, donne finalement le benzo-(a) α–β naphto-(c) cyclohep-

tadiène de structure (LXXXIX) : ce produit, caractérisé par son picrate a un spectre ultra-violet semblable à celui d'un phényl-2 naphtalène.

Dès maintenant, nous observons donc une différence de comportement non seulement entre les deux benzocyclohepténones étudiées (LXXVIII) et (LXXXV), mais encore entre cette série et les composés tétrahydronaphtaléniques. Alors qu'il était possible d'isoler une cétone tricyclique pratiquement pure à partir de la β tétralone, il n'en est plus de même lorsque l'on passe aux dérivés β cétoniques en C_7. Nous avons voulu voir ce qu'il en advenait en série benzocycloocténique.

L'hydroxy-méthylène-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XC), encore inconnue, condensée avec la méthyl-vinyl-cétone en présence de triéthylamine, conduit à un mélange des cétones isomères (XCI) et (XCII) : — en effet, deux pics cétoniques sont observés dans le spectre infra-rouge, à 5,80 et 5,95 μ, le premier étant beaucoup plus intense que le second. Nous avons alors chromatographié sur alumine, et nous avons ainsi isolé une fraction solide, constituant la majeure partie du mélange, et correspondant à la cétone (XCI) non conjuguée : en effet, le maximum d'absorption dans l'I.R. est à 5,80 μ. Ce composé absorbe dans l'U.V. à 235 mμ (log ε : 3,94) maximum attribuable au chromophore styryle engagé dans un noyau cycloocténique. Enfin, la D.N.P. jaune dérivant de (XCI) absorbe à 367,1 mμ, ce qui cadre avec la structure proposée. — La D.N.P. obtenue directement sur le mélange précédent permet de mettre en évidence le dérivé correspondant à (XCII) : D.N.P. rouge présentant un maximum à 391,5 mμ (log ε : 4,515) dans l'ultra-violet. Ceci démontre l'existence de cet isomère (XCII) dans le produit résultant de la réaction de Michaël, bien qu'il soit en faible proportion.



Par déshydratation de l'alcool correspondant à la cétone solide (XCI), on obtient le carbure (XCIII), solide, donnant une absorption à 235 mμ (log ε : 3,94). Puis, par déshydrogénation, on isole le dibenzo-(a.c) cyclooctadiène-1.3 (XXI), caractérisé par son point de fusion et son spectre ultra-violet.

Les composés (XCI) et (XCII) ou bien le mélange (XCI + XCII) traités par le dibromo-1.4 butane donnent la cétone β – γ éthylénique (XCIV). Trois faits nous le confirment : — un seul pic à 5,80 μ dans l'infra-rouge, donc une seule cétone, non conjuguée. — Le λ max dans l'U.V. se situe à 235 mμ (log ε : 3,67), donc dénote la présence du chromophore styryle. — Enfin, l'unique D.N.P. correspondant au produit isolé absorbe à 371,5 mμ, ce qui montre encore une fois l'absence de conjugaison du carbonyle ; autant de preuves de la structure (XCIV). Il est ensuite possible par hydrogénation de (XCIV) puis déshydratation de l'alcool formé, d'isoler le carbure (XCV) (λ max = 242,5 mμ ; log ε : 4,015). Par déshydrogénation de ce dernier, on aboutit à un composé auquel nous attribuons la structure logique (XCVI), car il possède le spectre U.V. d'un phényl-1 naphtalène.

En conclusion, nous observons une très nette évolution de comportement lorsque l'on passe de l'α-benzosubérone à l'α-benzocycloocténone, puisque dans le premier cas la cétone tricyclique isolée est uniquement α – β éthylénique, alors que dans le second, la cétone β – γ éthylénique est prédominante. Il serait également intéressant de voir si la modification que nous avons observée plus haut dans le cas de la β benzosubérone (obtention d'un mélange d'isomères à 50 %) se retrouve à partir de la benzo-1.2 cycloocténone-4. Outre ces constatations, la réaction de Michaël en séries benzocyclohepténique et benzocycloocténique, nous a permis de synthétiser quelques composés tétracycliques, cétones et carbures, encore inconnus, avec des rendements acceptables.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

BENZO-1.2 CYCLOHEPTADIÈNES-1.3

Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa). — A une solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium formée à partir de 0,12 mole de dérivé iodé, on ajoute lentement 0,1 mole de benzosubérone, (préparée selon [1]). Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant quatre heures, puis laisse reposer une nuit. La décomposition s'effectue à froid par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique 50 %. On décante, extrait les eaux à l'éther, joint les couches organiques, les lave au métabisulfite de sodium ; on chasse le solvant et distille le résidu sur une quantité équivalente de sulfate acide de potassium. On recueille un mélange d'eau et de carbure que l'on reprend par l'éther, décante et sèche sur sulfate de sodium. Une nouvelle distillation donne le carbure (IIa) $Eb_{16} = 114°$, avec un rendement de 85 %. $n^{20°} = 1{,}5630$.

— Les points de fusion ont été pris en capillaire et non corrigés.

— Les spectres U.V. ont été déterminés en solution dans l'alcool à 95° avec un spectrophotomètre Beckman.

— Les spectres I.R. ont été pris purs ou dans le tétrachlorure de carbone avec un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer, modèle 21 (optique de chlorure de sodium) ; ou l'Infracord.

— Les spectres de diffusion Raman ont été obtenus au spectrographe Hilger enregistreur.

Phényl-3 benzo-1,2 cycloheptadiène-1.3 (IIb). — Nous avons utilisé la technique de KLEMM et BOWER [5] avec la modification suivante : la déshydratation du phényl-3 benzo-1.2 cyclohepténol-3 a été réalisée par chauffage de cet alcool 1/2 heure à 150° en présence d'un poids égal de bisulfate de potassium. On isole le phényl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIb) avec un rendement de 68 %. $Eb_{0,1} = 155°$.

Dialcoyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (IV). — (Cf. [1]).

Alcoyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (VI). — (Cf. [1]).

Alcoyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 (XIV).

a) *Acides β phényl-β alcoyl propioniques* (IX). — Dans un ballon à deux tubulures, avec agitation, on met 0,2 mole d'acide α – β éthylénique R'CR=CH–COOH; et 400 cm³ de benzène anhydre. On ajoute alors par petites fractions 50 g de chlorure d'aluminium de façon à ce que la température reste inférieure à 10°. Après la fin de l'addition, on abandonne deux à trois jours à la température ambiante en agitant de temps en temps. Puis on décompose à froid par un mélange à 50 % de glace et d'acide chlorhydrique concentré. On décante, extrait deux fois les eaux à l'éther, et lave les parties éthérées à l'eau. On chasse le solvant, dissout le résidu dans une solution chaude de carbonate de sodium à 20 %. On porte à ébullition 1/4 d'heure, filtre et acidifie les eaux avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 50 %. La couche organique obtenue est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium sec, et distillée.

b) *Alcools β phényl-β alcoyl propyliques* (X). — 0,1 mole d'acide β phényl-β alcoyl propionique (IX) en solution éthérée est ajoutée assez lentement pour qu'il n'y ait pas de reflux, à une suspension de 0,125 mole d'hydrure d'aluminium et de lithium dans 200 cm³ d'éther anhydre. Après addition, on porte au reflux 1 heure 1/2 ; on laisse alors revenir à la température ambiante, et décompose le mélange réactionnel par une solution aqueuse à 10 % d'acide sulfurique, en refroidissant. La couche organique est décantée. On extrait les eaux à l'éther, joint les solvants, sèche sur sulfate de sodium, et distille sous vide l'alcool (X).

c) *Bromures de γ phényl-γ alcoyl propyle* (XI). — On porte au reflux pendant deux heures un mélange de 0,2 mole d'alcool β phényl – β alcoyl propylique (X) et de 130 g d'acide bromhydrique à 48 %. Après refroidissement, on reprend par 300 cm³

d'eau, décante la couche organique inférieure, et extrait plusieurs fois la couche aqueuse avec beaucoup d'éther. On joint les couches organiques, les sèche sur sulfate de sodium, chasse le solvant et distille le dérivé bromé (XI).

d) *γ phényl-γ alcoyl-propyl malonate d'éthyle* (XII). — A une solution d'éthylate de sodium (préparée à partir de 0,2 atome-g de sodium et 125 cm³ d'éthanol absolu), on ajoute rapidement en agitant 0,206 mole de malonate d'éthyle redistillé. On agite ensuite pendant une heure à la température ambiante ; puis ajoute goutte à goutte 0,19 mole de bromure de γ phényl–γ alcoyl propyle (XI). On porte au reflux deux heures et laisse au repos une nuit à température ambiante. On chasse ensuite l'alcool éthylique, et dissout le résidu dans 100 cm³ d'eau en agitant. La couche organique est décantée. Les eaux sont extraites à l'éther. Les solvants joints sont séchés sur sulfate de sodium, puis chassés. Le diester (XII) est distillé sous vide.

e) *Acides δ phényl-δ alcoyl pentanoïques* (XIII). — Un mélange de 0,140 mole de diester précédent (XII) dissoute dans 150 cm³ d'alcool éthylique à 95° et d'une solution de 70 g de potasse dans 150 cm³ d'eau est porté au reflux pendant 90 minutes. On reprend ensuite par un égal volume d'eau, chasse l'alcool sous vide et acidifie le résidu avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 50 %. Lorsque le diacide obtenu est solide, on l'essore ; sinon, on l'isole après extraction à l'éther. Le diacide est décarboxylé, brut, par chauffage à 200° sous 20 mm de Hg en acide (XIII).

f) *Alcoyl-7 benzo-1.2 cyclohepténones-3* (VII).

Méthode A : cyclisation au moyen de l'acide polyphosphorique : Dans un ballon à trois tubulures de trois litres, muni d'agitateur et réfrigérant, on ajoute 75 cm³ d'acide orthophosphorique à 117 g d'anhydride phosphorique. Le mélange homogène est agité quatre heures à 120°. Puis, on refroidit à 80°, et ajoute par petites fractions 0,06 mole d'acide (XIII). On porte deux heures à 100°, puis abandonne une nuit au repos à température ambiante. On verse alors le mélange réactionnel dans de l'eau glacée en refroidissant, extrait au benzène, joint les couches organiques ; celles-ci sont lavées une fois avec une solution aqueuse de soude à 5 %, puis avec de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium, chasse le solvant sous vide et isole les cétones (VII).

Méthode B : cyclisation par l'intermédiaire du chlorure d'acide : Dans un ballon à trois tubulures de 500 cm³, on ajoute

lentement à une solution de 0,1 mole d'acide (XIII) dans 75 cm^3 de benzène anhydre, une solution de 50 cm^3 de chlorure de thionyle (redistillé sur soufre) dans 40 cm^3 de benzène anhydre. Après un reflux assez doux de quatre heures, on chasse le solvant sous vide et distille rapidement le chlorure de l'acide (XIII). Ce dernier est cyclisé en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone selon la technique de KLEMM et BOWER [5].

g) *Alcoyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3* (XIV). — A une suspension de 0,76 g (0,02 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium, dans 25 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte en agitant une solution de 0,065 mole de cétone (VII) dans 25 cm^3 d'éther anhydre. Après un reflux de deux heures, on laisse revenir à température ambiante et traite le mélange réactionnel par une solution aqueuse à 10 % d'acide sulfurique, en refroidissant. On décante, extrait la couche aqueuse à l'éther, joint les couches organiques, les sèche sur sulfate de sodium. Les solvants sont chassés. L'alcool brut obtenu parfois solide, est porté à 170°, pendant 1/2 heure en présence d'une quantité équivalente de sulfate acide de potassium. Ce mélange est ensuite repris par de l'éther et séché sur sulfate de sodium. Les carbures (XIV) sont distillés sous vide.

En passant par les diverses étapes indiquées, nous avons isolé :

Méthyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVa R=CH_3 R'=H).

a) *Acide β phényl-β méthyl propionique* (IXa R = CH_3 R'=H) (à partir de l'acide crotonique) $Eb_{0.3}$=143°. Rendement 98 %.
F=39-40° (éther de pétrole) Littérature F=37° [7].
Anilide : F = 136-7° (benzène-éther de pétrole)
Analyse : $C_{16}H_{17}NO$ Calc % N 5,85 Tr : 6,07.

b) *Alcool β phényl-β méthyl propylique* (Xa R=CH_3 R'=H) $Eb_{0\ 05}$=110-115°. Rendement : 95 %.

c) *Bromure de γ phényl-γ méthyl propyle* (XIa R = CH_3 R' = H)
Eb_{14} = 123°. Rendement : 90 %.

d) *γ phényl-γ méthyl propyl malonate d'éthyle* (XIIa R=CH_3 R' = H). $Eb_{0,05}$: 157-8°. Rendement : 70 %.

e) *Acide δ phényl-δ méthyl pentanoïque* (XIIIa R = CH_3 R' = H). $Eb_{0,05}$ = 144°. Rendement : 77 %.

f) *Méthyl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3* (VIIa R = CH_3 R' = H). Cyclisation par la méthode A.
Eb_{17} = 152°. Rendement : 90 %.
I.R. $\nu^{CCl_4}_{C=O}$: 1685 cm^{-1}.
D.N.P. : F = 169° (alcool).
Analyse : $C_{18}H_{18}N_4O_4$ Calc % N 15,81 Tr. 16,35

g) *Méthyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3* (XIVa R = CH_3 R' = H). L'alcool intermédiaire F = 103-4° (éther de pétrole-benzène) donne le carbure (XIVa).
Eb_{13} = 124°. Rendement : 70 %.

Phényl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVb R=Φ R'=H).

a) *Acide β-β diphényl propionique* (IXb R=Φ R'=H).
(à partir de l'acide cinnamique, Cf. 8) Rendement : 97 %.
F = 153-4° Littérature : F = 153-4° [8] [49].

b) *Alcool β-β diphényl propylique* (Xb R=Φ R'=H).
Rendement : 90 %.
$Eb_{0,05}$ = 153°. Littérature : $Eb_{2\ 5}$ = 161° [51].

c) *Bromure de γ-γ diphényl propyle* (XIb R=Φ R'=H).
$Eb_{0,05}$ = 145°. Rendement : 86 %.
F = 40-41° (éther de pétrole)
Analyse : $C_{15}H_{15}Br$ Calc % C 65,45 Tr : 65,78
H 5,45 5,80

d) *γ-γ diphényl propyl malonate d'éthyle* (XIIb R = Φ R' = H). $Eb_{0\ 05}$ = 195°. Rendement : 78 %.

e) *Acide δ-δ diphényl pentanoïque* (XIIIb R=Φ R'=H).
$Eb_{0,05}$ = 190°. Rendement : 62 %.
F=92° (éther de pétrole). Littérature : F=92° [5].
Le diacide dont il est issu se décompose à 180° (recristallisé dans l'acétate d'éthyle).

f) *Phényl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3* (VIIb R=Φ R'=H).
Cyclisation par la méthode B. Le chlorure de l'acide est obtenu avec un rendement de 73 %. $Eb_{0,05}$ = 173°. La cétone (VIIb) avec un rendement de 54 %. $Eb_{0,15}$ = 178°. F = 72° (éther de pétrole-benzène) (5).
I.R. $\nu^{CCl_4}_{C=O}$: 1680 cm^{-1}
D.N.P. : F = 212° (benzène-alcool)
Analyse : $C_{23}H_{20}N_4O_4$ Calc. % N 13,45 Tr. 12,90

g) *Phényl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3* (XIVb R = Φ R' = H).

Le phényl-7 benzo-1.2 cycloheptènol-3 F=133-4° (alcool) fournit le carbure (XIVb) avec 85 % de rendement. $Eb_{0,3}$ = 170°. F = 41° brut.

Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVc R=R'=CH_3)

a) *Acide β phényl-β-β diméthyl propionique* (IXc R = R' = CH_3). A partir de l'acide β-β diméthyl acrylique. [6].
$Eb_{0,1}$ = 150°. F = 58° (éther de pétrole).
Rendement : 55 %.

b) *Alcool β phényl β-β diméthyl propylique* (Xc R = R' = CH_3). Eb_{15} = 140°. Rendement : 94 %.

c) *Bromure de γ phényl γ-γ diméthyl propyle* (XIc R = R' = CH_3). Eb_{15} = 132°. Rendement : 82 %.

d) *γ phényl-γ-γ diméthyl propyl malonate d'éthyle* (XIIc R = R' = CH_3). $Eb_{0,03}$ = 152°. Rendement : 50 %.

e) *Acide δ phényl-δ-δ diméthyl pentanoïque* (XIIIc R= R' = CH_3). $Eb_{0,1}$ = 150°. Rendement : 75 %.
Diacide intermédiaire F=117° (benzène-éther de pétrole).

f) *Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cyclohepténone-3* (VIIc R = R' = CH_3). Cyclisation par la méthode A.
Eb_{18} = 150°. Rendement : 82 %.
I.R. $\nu_{C=O}^{CCl_4}$: 1690 cm^{-1}.
D.N.P. : F = 162°-3° (alcool-benzène)
Littérature : F = 162° [6].

g) *Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3* (XIVc R = R' = CH_3). Eb_{16} = 133°. Rendement : 66 %.

Ethyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVd R=C_2H_5 R'=H).

a) *Acide β phényl-β éthyl propionique* (IXd R = C_2H_5 R' = H).

A partir de l'acide pentèn-2 oïque (préparé suivant SCHJANBERG [50]. Rendement : 86 %. $Eb_{0,15}$=133°.
Anilide : F = 92° (éther de pétrole-benzène).
Analyse : $C_{17}H_{19}NO$ Calc % N 5,53 Tr 5,83.

b) *Alcool β phényl β éthyl propylique* (Xd R=C_2H_5 R'=H). Eb_{13} = 140°. Rendement : 93 %.

c) *Bromure de γ phényl γ éthyl propyle* (XId R=C_2H_5 R'=H). Eb_{14} = 132°. Rendement : 91 %.

d) *γ phényl-γ éthyl propylmalonate d'éthyle* (XIId R= C_2H_5 R'=H). $Eb_{0,03}$ = 155°. Rendement : 75 %.

e) *Acide δ phényl δ éthyl pentanoïque* (XIIId R = C_2H_5 R' = H). $Eb_{0,05}$ = 147°. Rendement : 90 %.

f) *Ethyl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3* (VIId R=C_2H_5 R'=H). Cyclisation par la méthode A. Eb_{17} = 160°. Rendement : 50 %. I.R. $\nu_{C=O}^{CCl_4}$: 1676 cm^{-1}. D.N.P. : F = 173° (alcool-benzène)
Analyse : $C_{19}H_{20}N_4O_4$ Calc % N 15,21 Tr 15,15

g) *Ethyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3* (XIVd R = C_2H_5 R' = H). Eb_{17} = 135°. Rendement : 66 %.

BENZO-1.2 CYCLOOCTADIÈNES-1.3

A). — Benzo-1.2 cycloocténones-3.

Benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII). — La technique utilisée est celle de Huisgen et Coll. [29] à laquelle nous avons apporté des modifications.

a) *Chlorure de l'acide ε-phényl caproïque* (XVI). 19,2 g d'acide ε-phényl caproïque [58] dilués dans 76 cm^3 de benzène anhydre sont mis dans un ballon à trois tubulures de 500 cm^3. (Agitation, réfrigérant, ampoule à brome). On ajoute goutte à goutte en agitant une solution de 56 cm^3 de chlorure de thionyle dans 44 cm^3 de benzène anhydre. On porte au reflux quatre heures. Puis, on distille rapidement et obtient 18 g (rendement 90 %) de chlorure de l'acide (XVI). Eb_{13} = 157-160°.

b) *Benzo-1.2 cycloocténone-3* (XVII). La cyclisation du chlorure d'acide se fait suivant [29] par le chlorure d'aluminium en présence de sulfure de carbone. Mais après hydrolyse, au lieu d'entraîner à la vapeur d'eau, on filtre sur buchner. On extrait d'une part les eaux avec deux fois 150 cm^3 de chloroforme ;

et d'autre part, on reprend plusieurs fois le résidu avec une quantité totale de 2 litres d'éther contenant 400 cm³ de chloroforme. On joint ensuite les solvants organiques, les sèche sur sulfate de sodium, et les chasse sous vide. On isole 70 % de benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII) Eb_{12} = 148°.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1677 cm^{-1}.

Raman : cm^{-1} (intensités relatives) : 1666 (30), 1621 (23), 1593 (52), 1567 (12).

D.N.P. : 2 formes, une rouge, une jaune. F = 176-7°

Littérature : F = 176-7° [29].

Analyse : $C_{18}H_{18}N_4O_4$ Calc % N 15,8 Tr : 16,1.

Dialcoyl-4.4 benzo-1,2 cycloocténones-3 (XIX). — Selon la technique utilisée par Mousseron et Coll. [11], 0,1 mole de cétone (XVII) condensée avec :

— 0,2 mole d'iodure de méthyle (plus un excès), ou

— 0,1 mole de dibromo-1.4 butane,

en présence de 0,2 mole de tertiobutylate de potassium en milieu benzénique, donne :

— *Diméthyl*-4.4 *benzo*-1.2 *cycloocténone*-3 (XIXa).

Eb_{15} = 162°. Rendement : 85 %.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1682 cm^{-1}.

Raman : cm^{-1} (intensités relatives) : 1693 (11), 1607 (18), 1582 (6).

Pas de D.N.P.

— *Tétraméthylène*-4.4 *benzo*-1.2 *cycloocténone*-3 (XIXb).

$Eb_{0,05}$ = 154°. Rendement : 95 %.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: : 1700 cm^{-1}.

Pas de D.N.P.

Alcoyl-4 benzo-1.2 cycloocténones-3 (XXVII).

a) *Alcool phényl*-4 *butylique.*

— Selon Oae et Coll. [13] : Eb_{14} = 124-5°.

Chromatographie en phase gazeuse : gaz éluant : azote.

Caractéristiques de l'appareil au moment de l'utilisation :

Température : 171°C.

Pression à l'entrée : 636-243 mm/Hg.

Pression à la sortie : 439-409 mm/Hg.

Colonne : Silicone.

Débit d'azote : 0,55 litre/heure.

Courant pont enregistreur : 118 mA.
Sensibilité : 1.
Quantité de produit introduite : 2 gouttes.

— 0,1 mole d'acide phényl-4 butyrique (XXIII), ou 16,4 g, traitée par 4 g d'hydrure d'aluminium et de lithium (Cf. synthèse des composés (X) donne 13 g (86 %) d'alcool phényl-4 butylique $Eb_{15} = 130°$. Chromatographie en phase gazeuse : mêmes conditions que ci-dessus.

b) *Bromure de phényl-4 butyle* (XXIV). — 90 g d'alcool phényl-4 butylique chauffés en présence de 350 g d'acide bromhydrique 48 % (Cf. Synthèse des composés XI, page 68) conduisent à 122 g (96 %) de bromure de phényl-4 butyle (XXIV). $Eb_{17} = 135°$.

c) *δ phénylbutyl-α alcoyl-malonates d'éthyle* (XXV). — Dans un ballon à trois tubulures de 2 litres, on atomise 19 5 g de potassium dans très peu de xylène anhydre. Une fois l'atomisation terminée, on porte le volume du xylène à 500 cm^3. Puis, on ajoute rapidement 0,5 mole d'alcoyl-malonate d'éthyle. Le mélange est ensuite agité pendant une heure à température ambiante. On ajoute alors lentement 0,5 mole (106 g) de bromure de phényl-4 butyle (XXIV). Le mélange réactionnel est ensuite porté au reflux 12 heures. Après refroidissement, on acidifie avec une solution d'acide chlorhydrique à 15 %. On décante, extrait les eaux à l'éther ; les couches organiques sont jointes, et séchées sur sulfate de sodium sec. Les solvants sont chassés. On distille sous vide le diester (XXV).

d) *Acides α alcoyl-ε phényl caproïques* (XXVI). — Les diesters maloniques précédents (XXV) sont saponifiés en présence d'une solution de potasse éthanolique, et les diacides obtenus, décarboxylés par distillation sous vide à 200° (Cf. page 69).

e) *Alcoyl-4 benzo-1.2 cycloocténones-3* (XXVII). — Les acides (XXVI) sont transformés en chlorures d'acides correspondants, puis cyclisés en cétones (XXVII), suivant la technique décrite plus haut pour la synthèse de la benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII).

La succession de ces différentes étapes conduit aux :

Méthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIa).

a) *δ phényl butyl-α méthyl-malonate d'éthyle* (XXVa).
$Eb_{0,05} = 153°$. Rendement : 72 %.

b) *Acide α méthyl-ε phényl caproïque* (XXVIa). A partir du diacide F = 114° (benzène), on obtient l'acide (XXVIa).

$Eb_{0,1}$ = 160°. Rendement : 87 %.

c) *Méthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3* (XXVIIa). Le chlorure de l'acide (XXVIa) Eb_{18} = 165°, est cyclisé en (XXVIIa) avec un rendement de 55 %. $Eb_{0,1}$ = 130°.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1690 cm^{-1}.

Pas de D.N.P.

Ethyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIb).

a) *δ phényl butyl-α éthyl-malonate d'éthyle* (XXVb).

$Eb_{0,2}$ = 170°. Rendement : 70 %.

b) *Acide α éthyl-ε phényl caproïque* (XXVIb).

$Eb_{0,03}$ = 145°. Rendement : 95 %.

c) *Ethyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3* (XXVIIb). Le chlorure de l'acide (XXVIb) Eb_{18} = 165-170°, est cyclisé en (XXVIIb) avec un rendement de 33 %. $Eb_{0,1}$ = 135°.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1685 cm^{-1}.

D.N.P. F = 143-4° (alcool).

Analyse : $C_{20}H_{22}N_4O_4$ Calc % N 14,65 Tr 14,53.

B). — Benzo-1.2 cyclooctadiènes-1.3.

Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa). a) A une solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium (préparée à partir de 1,2 g de magnésium et 8 g d'iodure de méthyle), on ajoute 8 g de benzo-1.2 cycloocténone-3 (XVII) dilués dans l'éther anhydre (Cf. synthèse du carbure IIa). L'alcool brut obtenu, déshydraté en présence de 8 g de bisulfate de potassium conduit à 4,5 g de carbure (XVIIIa). Rendement : 57 %.

Eb_{15} = 126°. $n^{20°} = 1{,}553_2$.

b) Ce composé a aussi été synthétisé exactement selon le mode opératoire donné par Huysgen [9]. $n^{20°} = 1{,}553_2$.

Phényl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIb). On ajoute à 0° 10,5 g de cétone (XVII) dilués dans 30 cm^3 d'éther anhydre à une solution éthérée de bromure de phényl-magnésium (3 g de magnésium, 19 g de bromobenzène). On agite pendant 30 minutes à 0°. Puis on porte au reflux pendant une heure. La solution est ensuite décomposée par de la glace et de l'acide

chlorhydrique dilué. On décante ; la couche aqueuse est extraite à l'éther ; les couches organiques sont jointes, séchées sur sulfate de sodium, et on chasse le solvant. L'alcool brut, déshydraté par chauffage 1/2 heure à 170° sur 10 g de sulfate acide de potassium donne 7 g (53 %) de carbure (XVIIIb). $Eb_{0,15}$ = 155-160°. F = 67-8° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{18}H_{18}$ Calc % C 92,30 Tr 92,32.
H 7,69 7,8

Les carbures suivants ont été obtenus à partir des cétones correspondantes, par la technique utilisant l'hydrure d'aluminium et de lithium, puis le bisulfate de potassium, décrite page 70 :

Benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV). A partir de la cétone (XVII). Eb_{15} = 127°. Rendement : 83 %.

Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXVIIIa). 7 g de méthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIa) donnent 4 g de carbure (XXVIIIa). Eb_{17}=130°. Rendement : 62 %.

Ethyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXVIIIb). A partir de la cétone (XXVIIb). Eb_{13} = 142°. Rendement : 50 %.

Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXa). 10 g de cétone (XIXa) conduisent à 5 g de carbure (XXa).

Eb_{15} = 140°. Rendement : 53 %.

Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXb). 8 g de cétone (XIXb) fournissent un rendement de 97 % en carbure (XXb).

$Eb_{0,15}$=111° F=70-1° (éther de pétrole)

Analyse : $C_{16}H_{20}$ Calc % H 9,44 Tr 9,40
C 90,56 Tr 90,52

Dibenzo-(a.c) cyclooctadiène-1.3 (XXI). 3 g de cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXb) sont chauffés à 300° pendant 2 heures, en présence de 3 g de palladium sur charbon à 10 %. Après refroidissement, on reprend par de l'éther, filtre le catalyseur et chasse le solvant. On isole par distillation, avec un rendement quantitatif le dibenzo (a.c) cyclooctadiène-1.3 (XXI)

F = 151-2° (éther de pétrole-benzène)

Littérature : F=151-2° [12].

Analyse $C_{16}H_{16}$ Calc % C 92,30 Tr : 92,50
H 7,70 7,60

U.V. $\lambda \frac{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 236,5 (3,04).

BENZO-1.2 CYCLOHEPTATRIÈNES-1.3.5

Alcoyl-3 et dialcoyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.5. A 0,1 mole de benzo-1.2 cycladiène-1.3 dissoute dans 80 cm^3 de tétrachlorure de carbone redistillé sur anhydride phosphorique, on ajoute 0,1 mole de N-bromosuccinimide, et une trace de peroxyde de benzoyle. On chauffe avec une lampe de 100 Watts. Lorsque tout le solide est remonté à la surface, on laisse deux heures au repos. Puis, on essore sur buchner. On chasse le solvant du filtrat sous vide. Le résidu est traité tel quel par 100 cm^3 de collidine pendant une heure à 167-172°. On laisse ensuite refroidir ; reprend par de l'éther, filtre le précipité de bromhydrate de collidine qui s'est formé. On distille :

— *Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5* (XXXa) à partir du carbure (IIa). Eb_{16} = 116°. Rendement : 85 %.

— *Phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5* (XXXb) à partir du composé (IIb). $Eb_{0,05}$ = 137°. Rendement 85 %.
F = 96° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{17}H_{14}$ Calc % C : 93,57 Tr : 93,11
H : 6,43 6,85

— *Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5* (XXXIc) à partir du carbure (XIVc). Eb_{15} = 135°. Rendement : 61 %.

— *Essai d'obtention du phényl-7 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5* (XXXIb). A partir du carbure (XIVb), nous avons isolé un composé F = 96° (éther de pétrole). Pas d'abaissement avec le composé (XXXb), même spectre I.R.

Dialcoyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriènes-1-3-5 (XXXV).

a) *Benzo-1.2 cycloheptènone-4* (XXXII). Dans un ballon à quatre tubulures (agitation, ampoule à brome, thermomètre, réfrigérant) on met 20 g de benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 [3], et 46 g d'acide formique à 98 %. On ajoute goutte à goutte en agitant 20 g d'eau oxygénée à 110 volumes de façon à ce que la température reste toujours inférieure à 60°. Une fois l'addition terminée, on chauffe une heure à 60°, puis chasse

l'acide formique sous vide. Le résidu est repris par 200 cm³ d'éthanol et 200 cm³ d'acide sulfurique à 50 %. On porte au reflux 3 heures. Après refroidissement, on extrait plusieurs fois à l'éther en relarguant ; et on isole, après avoir chassé le solvant 14,5 g de benzo-1.2 cyclohepténone-4 (XXXII). Eb_{20} = 150°. Rendement : 65 %.

I. R. : ν C = O : 1715 cm^{-1}.
D.N.P. F = 169-170° (Φ H - alcool).
Littérature F = 169-70° [40].

b) *Dialcoyl*-3.3 *benzo*-1.2 *cyclohepténones*-4 (XXXIII). 0,1 mole de cétone (XXXII) est dialcoylée par 0,2 mole d'iodure de méthyle (plus un excès), ou 0,1 mole de dibromo-1.4 butane, en présence de 0,2 mole de tertiobutylate de potassium, selon [11].

c) *Dialcoyl*-3.3 *benzo*-1.2 *cycloheptadièn*-1.5 *ones*-4 (XXXIV).

A 0,07 mole de cétone (XXXIII) dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre, on ajoute goutte à goutte à température ambiante 0,071 mole de brome dissous dans 25 cm³ de CCl_4. Le brome se décolore au fur et à mesure. Quand le dégagement d'acide bromhydrique cesse, on abandonne 12 heures. On chasse ensuite le solvant, et isole la cétone bromée correspondante.

On reprend alors les composés bromés obtenus par 100 cm³ de collidine. On traite le mélange réactionnel comme nous l'avons indiqué plus haut pour la synthèse des alcoyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.5 et distille finalement les diénones (XXXIV) sous vide.

d) *Dialcoyl*-3.4 *benzo*-1.2 *cycloheptatriènes*-1.3.5 (XXXV).

A partir des cétones (XXXIV), on isole les carbures (XXXV) suivant la technique utilisée pour la synthèse des carbures (XIV). (Cf. page 70).

Nous avons finalement obtenu les carbures suivants :

Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXVa).

a) *Diméthyl*-3.3 *benzo*-1.2. *cyclohepténone*-4 (XXXIIIa).
$Eb_{0,05}$ = 94°. Rendement : 90 %.
I.R. : ν C = O : 1710 cm^{-1}.
D.N.P. : F = 196° (benzène-alcool)
Analyse : $C_{19}H_{20}N_4O_4$ Calc % N 15,21 Tr 15,86

b) *Diméthyl*-3.3 *benzo*-1.2 *cycloheptadièn*-1.5 *one*-4 (XXXIVa).

La cétone bromée intermédiaire fond à 109° (alcool).

Analyse : $C_{13}H_{15}OBr$: Calc % C 58,42 Tr 57,92
H 5,61 5,65

L'action de la collidine sur cette bromo-cétone ne donne rien ; mais si l'on porte au reflux une heure un mélange de 0,071 mole de cétone bromée et 142 cm³ de potasse alcoolique à 10 %, après avoir repris par de l'eau, chassé l'alcool sous vide, extrait les eaux à l'éther, et chassé le solvant, on distille la cétone (XXXIVa) $Eb_{0,7}$ = 124°. Rendement 41 %.

c) *Diméthyl*-3.4 *benzo*-1.2 *cycloheptatriène*-1.3.5 (XXXVa).

Eb_{12} = 120°. Rendement : 50 %.

Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (XXXVb).

a) *Tétraméthylène*-3.3 *benzo*-1.2 *cyclohepténone*-4 (XXXIIIb).

$Eb_{0,05}$ = 142°. Rendement 74 %.

I.R. : $\nu \overset{CCl_4}{C=O}$: 1710 cm^{-1}.

b) *Tétraméthylène*-3.3 *benzo*-1.2 *cycloheptadièn*-1.5 *one*-4 (XXXIVb).

On isole intermédiairement le dérivé bromé F = 91-2° (éther de pétrole-benzène).

Analyse : $C_{15}H_{17}OBr$ Calc % C : 61,43 Tr : 61,00
H : 5,80 6,10

Par action de la collidine sur la bromo-cétone, on isole le composé (XXXIVb). $Eb_{0,15}$ = 145°. Rendement : 55 %.

I.R. : ν C = O : 1705 cm^{-1}.

U.V. : $\lambda \overset{alc.}{max.}$ mμ ; (log ε) : inf. 218,5 (4,095) ;
inf. 222,5 (3,96) ; 256 (3,66).

c) *Cyclohexéno*-3.4 *benzo*-1.2 *cycloheptatriène*-1.3.5 (XXXVb).

Eb_{14} = 145°. Rendement : 54 %.

2 g de carbure (XXXVb) chauffés à 300° en présence de palladium sur charbon à 10 % (Cf. synthèse du composé XXI) donnent 1,5 g de benzo- (a.c.) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI).

F = 55°. Littérature : F = 55° [1].

U.V. : $\lambda \overset{alc.}{max.}$ = 247 mμ ; log ε : 4,15. Littérature : 247 mμ [1].

BENZO-1.2 CYCLOOCTATRIÈNES-1.3.5

Benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5 (XXXVII). — 1) *Voie A* : A partir du benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XV). 0,041 mole de carbure (XV) traitée par 7,5 g de N.B.S., puis par la collidine (cf. méthode donnée plus haut, page 78) fournissent 3,5 g de benzo-1.2 cyclooctatriène 1.3.5 (XXXVII). Eb_{17} = 135-140°. Rendement : 54 %.

2) *Voie B* : a) benzo-1.2 cyclooctadièn-1.3 one-5 (XXXVIII). A 5 g de carbure (XV) dans 80 cm³ de xylène anhydre, on ajoute à 80° par petites fractions, en agitant, 3,5 g d'anhydride sélénieux finement pulvérisé. On porte au reflux deux heures et demie, filtre à chaud le résidu noir, chasse le solvant et distille la cétone (XXXVIII). Eb_{15}=160°. Rendement : 74 %.

I. R. $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1660 cm^{-1}.

U. V. : $\lambda \underset{max.}{alc.}$ mμ (log ε) : 208,7 (4,257) ; 233,5 (3,825) ; 284 (3,78).

D.N.P. : F = 178° (alcool-benzène) 2 formes : une rouge, une jaune.

Analyse : $C_{18}H_{16}N_4O_4$ Calc % N 15,90 Tr : 15,60

U.V. : $\lambda \underset{max.}{CHCl_3}$ mμ (log ε) : 391 (3,676).

b) benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5 (XXXVII). 6 g de cétone (XXXVIII) sont réduits par l'hydrure d'aluminium et de lithium, et déshydratés suivant la méthode déjà indiquée. On isole 3 g de carbure (XXXVII) Eb_{17} = 135°. Rendement : 55 %.

3) *Déshydrogénation du benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5* (XXXVII).

3 g de carbure (XXXVII) chauffés 3 heures à 330° en présence de palladium sur charbon à 30 % donnent le benzo-1.2 cyclooctatétrène.

$\lambda \underset{max.}{alc.}$ mμ : 242,5 ; inf. 274. Littérature : 242,3 ; inf. 257 [36].

Essai d'obtention du phényl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.5.

Suivant la technique indiquée pour la synthèse des benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.5, 7 g de phényl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIb) conduisent à 3 g de phényl-3 bromo-5 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 F = 87° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{18}H_{17}Br$ Calc % C : 69,23 Tr : 69,80
H 5,44 5,80

Traité par 50 cm³ de collidine pendant 70 minutes à 170°, le composé bromé est retrouvé inchangé.

MÉTHYLÈNE-3 BENZO-1.2 CYCLÈNES
et
MÉTHYL-3 BENZO-1.2 CYCLADIÈNES-1.3.

On réalise une réaction de Réformatsky entre 0,15 mole de zinc, 0,1 mole de benzocyclénone dans 60 cm³ de benzène anhydre déthiophéné, et 0,15 mole de bromacétate d'éthyle. Lorsque l'ajout est terminé, on chauffe une heure au reflux, laisse refroidir, et décompose le mélange réactionnel avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. On décante, extrait les eaux à l'éther, joint les couches organiques, les sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant. L'hydroxy-ester brut obtenu est porté au reflux 2 heures en présence de 15 g de potasse dissous dans 150 cm³ de méthanol. On reprend ensuite par 50 cm³ d'eau et chasse l'alcool méthylique sous vide. On extrait les eaux à l'éther pour éliminer la cétone de départ et l'hydroxy-ester qui n'auraient pas réagi. Les eaux sont alors acidifiées par de l'acide chlorhydrique à 50 %. On décante la couche organique formée, extrait les eaux à l'éther. Les solvants sont joints, séchés et chassés. On isole sans distiller les acides hydroxy-1 alcoyl-1 acétiques.

5 à 10 g d'acide précédent sont chauffés 2 heures à 200° en présence d'une quantité équivalente de quinoléine, et d'une trace de cuivre [20]. On distille sous vide la totalité du mélange. Le distillat est repris par de l'éther, lavé plusieurs fois en refroidissant par une solution glacée d'acide chlorhydrique à 30 %, pour éliminer la quinoléine. On sèche la couche organique sur sulfate de sodium, chasse le solvant et distille le méthylène-3 benzo-1.2 cyclène sous vide.

Ozonation des méthylènes-3 benzo-1.2 cyclènes : l'ozonation a été réalisée dans l'acide acétique glacial comme solvant, selon la technique utilisée par LINSTEAD et coll. [52], avec un débit d'oxygène de 1,2-1,5 litre/heure, et une teneur en ozone d'environ 3 pour 1 000. La coupure de l'ozonide et l'identification des produits obtenus ont été effectués selon les mêmes auteurs.

Isomérisation des méthylène-3 benzo-1.2 cyclènes. Selon VILKAS et coll. [20], 2 g de méthylène-3 benzo-1.2 cyclène sont chauffés au bain d'eau à 50-60° en présence de 0,1 g d'acide para-toluène-sulfonique. Le rendement est quantitatif en méthyl-3 benzo-1.2 cycladiène-1.3

Méthylène-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XLVIII).

a) *Acide (hydroxy-1' tétralyl-1') acétique* (XLVII) :
Rendement : 50 %.

b) *Méthylène-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène* (XLVIII) :
Eb_{16} = 110°. Rendement : 71 %. $n^{20°}$ = 1,575$_8$.
U.V. : $\lambda^{alc.}_{max.}$: 256,5 mμ log ε : 4,02.

c) *Ozonation* sur 800 mg.
Dérivé du formol avec le dimédon : F = 188°.
Littérature : F = 189° [53].
D.N.P. de l'α tétralone F = 257°.

d) *Isomérisation* : On obtient le méthyl-4 dihydro-1.2 naphtalène (XLIX) Eb_{16} = 111° $n^{20°}$ = 1,573$_0$.
Le même carbure (XLIX) a été obtenu selon [2].
Eb_{16} = 111° $n^{20°}$ = 1,573$_0$.
U. V. : $\lambda^{alc.}_{max.}$: 262 mμ log ε : 3,875.

Méthylène-3 benzo-1.2 cycloheptène (XLI).

a) *Acide (hydroxy-1' benzosubéryl-1') acétique* (LI).
Rendement : 40 %. F = 122° (éther de pétrole-benzène).
Analyse : $C_{13}H_{16}O_3$ Calc % C : 70,90 Tr : 70,71
H 7,27 7,00

b) *Méthylène-3 benzo-1.2 cycloheptène* (XLI) :
Eb_{15} = 112°. Rendement : 58 %. $n^{20°}$ = 1,556$_0$.
U. V. : $\lambda^{alc.}_{max.}$: 231 mμ log ε : 3,905.

c) *Ozonation* : Sur 800 mg.
Dérivé du formol avec le dimédon F = 188°.
D.N.P. de la benzosubérone F = 210-211°.
Littérature : F = 210° [1].

d) *Isomérisation* : On obtient le méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa). Eb_{15} = 112°. $n^{20°}$ = 1,563$_0$.
Une autre synthèse a été donnée page 67.
U. V. : $\lambda^{alc.}_{max.}$: 246 mμ log ε : 3,835.

Méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène (LII).

a) *Acide (hydroxy-1' benzocyclooctyl-1') acétique* (LIII).
Rendement : 50 %. F = 144° (benzène-éther de pétrole).
Analyse : $C_{14}H_{18}O_3$ Calc % C : 71,79 Tr : 72,00
H 7,69 7,50

b) *Méthylène-3 benzo-1.2 cyclooctène* (LII).
Eb_{16} = 124°. Rendement : 27 %. $n^{20°}$ = 1,5471.
U. V. : $\lambda_{max.}^{alc.}$: 250,5 mμ log ε : 2,95.

c) *Ozonation* : Sur 800 mg.
Dérivé du formol avec le dimédon F = 188°.
D.N.P. de la benzo-1.2 cycloocténone-3 F = 176-7°.
Littérature F = 176-7° [29].

d) *Isomérisation* : 2 essais, l'un à 50°, l'autre à 65°, laissent le carbure (LII) inchangé.

e) *Synthèse du méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3* (XVIIIa) selon Huysgen [9].

Ozonation : sur 800 mg. Pas de dérivé du formol avec le dimédon. Pas de D.N.P. de la benzo-1.2 cycloocténone-3.

Isomérisation : le carbure (XVIIIa) reste inchangé.

Essai de synthèse du méthylène-1 indane.

a) *L'hydrolyse de l'hydroxy-ester* résultant de la réaction de Réformatsky donne un solide F = 196° (benzène).
Analyse : Tr % C : 76,18 H : 5,81.
Calc pour $C_{11}H_{10}O_2$ C : 75,86 H : 5,74.

b) *Méthyl-3 indène* (LVIIIa) 10 g du solide F = 196° chauffés en présence de quinoléine et de cuivre donnent 4 g de méthyl-3 indène (LVIIIa) Eb_{17} = 90° $n^{20°}$ = $1,563_0$.
U. V. : $\lambda_{max.}^{alc.}$: 253 mμ log ε : 3,99.

c) *Méthyl-1 indène* (LVIIIb) : 0,1 mole de méthyl-3 indanone [55] est traitée par 1,2 g d'$AlLiH_4$ (technique indiquée plus haut) et l'alcool obtenu F = 69° est déshydraté en présence de 10 g de sulfate acide de potassium. On obtient 7 g de méthyl-1 indène (LVIIIb), $Eb_{15,5}$ = 82° $n^{20°}$ = $1,556_9$.
U.V. : $\lambda_{max.}^{alc.}$ mμ (log ε): inf. 216 (4,29) ; 223 (4,11) ; 254 (3,93) ; inf. 266,5 (3,725) ; inf. 281,5 (2,80) ; inf. 287 (2,52) ; inf. 291,5 (2,325).
Raman : cm^{-1} (intensité) : 1607 (65) ; 1551 (85).

Essai de synthèse du méthylène-1 méthyl-3 indane.

a) *L'hydrolyse de l'hydroxy-ester* résultant de la réaction de Réformatsky donne un solide F = 173°.

Analyse : Calc pour $C_{12}H_{12}O_2$ C : 76,59 Tr : 76,52
H : 6,38 6,52

b) *Diméthyl-1.3 indène* (LXIV) : 7,5 g du composé F = 173° chauffés en présence de cuivre et de quinoléine donnent le diméthyl-1.3 indène (LXIV) Eb_{14} = 97°.

ou bien :

0,1 mole de méthyl-3 indanone est ajoutée à une suspension éthérée de 0,1 mole d'iodure de méthyl-magnésium. L'alcool obtenu est déshydraté par chauffage en présence de 15 g de sulfate acide de potassium. On isole 8 g (55 %) de carbure (LXIV) Eb_{16} = 95°.

U. V. : $\lambda^{alc.}_{max.}$ mμ (log ε) : 212,5 (4,36) ; 217 (4,277) ; 224 (4,14) ; 257 (3,87) ; 281 (3,18) ; 290,5 (2,97).

Raman : cm^{-1} (intensité) : 1618 (75) ; 1581 (22).

BENZO-1.2 CYCLOHEPTATRIÈNES-1.3.6

(A) BENZO-1.2 CYCLOHEPTADIÈN-1.6 ONES-3. La méthode générale utilisée est celle donnée par [1]. 0,1 mole de benzo-1.2 cyclénone-3, traitée par 0,1 mole de N-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone, puis par 100 cm^3 de collidine donne :

Benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVI). A partir de la cétone (I) Eb_{13} = 146-150°. Rendement : 75 % [1] [3].

Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVIIa). A partir de la cétone (Va). Eb_{12} = 147°. Rendement : 89 %.

I. R. : $\nu^{CCl_4}_{C=O}$: 1 680 cm^{-1}.

Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.3 one-6 (LXVIIb). A partir de la cétone (Vb). Eb_{15} = 158°. Rendement : 87 %.

I. R. : $\nu^{CCl_4}_{C=O}$: 1 683 cm^{-1}.

D.N.P. : F = 144° (alcool-benzène).

Analyse : $C_{19}H_{18}N_4O_4$ Calc % N : 15,30 Tr : 15,40

Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVIIc). A partir de la cétone (IIIa). Eb_{14} = 148°. Rendement : 90 %.

I. R. : $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1 680 cm^{-1}.

D.N.P. : F = 173° (Benzène).

Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVIId). A partir de la cétone (IIIb). $Eb_{0,5}$ = 145° [1] [3].

I. R. : $\nu \underset{C=O}{CCl_4}$: 1 680 cm^{-1}.

Essai d'obtention de la méthyl-7 benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3. 6,5 g de cétone (VIIa) dans 80 cm^3 de tétrachlorure de carbone, traités par 7,5 g de N.B.S., puis 70 cm^3 de collidine, conduisent à 3,5 g d'un produit Eb_{12} = 149-150° sur lequel est réalisé la réaction de Wolf-Kishner.

On chauffe au reflux 2 heures 1/2 un mélange de 0,02 mole (3,5 g) du composé précédent, 30 cm^3 de diéthylène-glycol, 5 cm^3 d'hydrate d'hydrazine à 99 %, et 8 g de potasse. On porte ensuite la température intérieure jusqu'à 195°, que l'on maintient pendant 4 heures. On reprend par 40 cm^3 d'eau et 20 cm^3 de ClH à 50 %. On extrait avec beaucoup d'éther, joint les solvants, les sèche, et distille [56]. On isole 1 g de méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptane (LXX) Eb_{15} = 110°.

Le carbure (LXX) a aussi été obtenu de la façon suivante : 6 g de cétone (VIIa), 8,5 cm^3 d'hydrate d'hydrazine, 51 cm^3 de diéthylène-glycol, 13,6 g de potasse, conduisent selon la technique indiquée ci-dessus à 3 g de carbure (LXX)

Eb_{15} = 110°.

B) Benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.6.

1) Par action successive de l'hydrure d'aluminium et de lithium et du bisulfate de potassium : (Cf. passage des cétones (VII) aux carbures (XIV), page 70).

Benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVa). A partir de la cétone (LXVI). Cf. [1].

Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIa). A partir de la cétone (LXVIIa) Eb_{16} = 128°. Rendement : 71 %.

Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIb). A partir de la cétone (LXVIIb). Eb_{16} = 137°. Rendement : 66 %.

Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIIc). A partir de la cétone (LXVIIc). Eb_{13} = 125°. Rendement : 63 %.

Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXVIIId). A partir de la cétone (LXVIId). $Eb_{0,1} = 140°$. Rendement : 39 %.

2) Par réaction de Grignard : 0,1 mole de benzo-1.2 cycloheptadièn-1.6 one-3 (LXVI) ajoutée à une solution éthérée de 0,1 mole de bromure d'alcoyl-magnésium, et l'alcool obtenu déshydraté sur sulfate acide de potassium donnent :

Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXIXa). Cf. technique utilisée pour la synthèse du carbure (IIa). Page 67.

$Eb_{0,1} = 70°$. Rendement : 51 %.

Phényl-3 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 (LXIXb). Cf. technique utilisée pour la synthèse du carbure (XVIIIb). Page 76. $Eb_{19} = 150°$. Rendement : 50 %. F = 66° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{17}H_{14}$: Calc % C : 93,57 Tr : 93,57
H 6,43 6,50

3) Déshydrogénation du carbure (LXVIIId).

2 g de cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6. (LXVIIId) chauffés 3 heures à 300° en présence de palladium sur charbon donnent un rendement quantitatif en benzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI) F = 55°.

U. V. : $\lambda_{max.}^{alc.} = 247$ mμ.

BENZO-1.2 CYCLOOCTATRIÈNES-1.3.7

A) Benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 ones-3.

Suivant la technique indiquée plus haut [1] 0,1 mole de benzo-1.3 cycloocténone-3 traitée par 0,1 mole de N-bromosuccinimide puis 100 cm³ de collidine (Page 78), donne :

Benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXIa). A partir de la cétone (XVII). $Eb_{13} = 160°$. Rendement : 55 %.

I. R. : $\nu_{C=O}^{CCl_4}$: 1 675 cm^{-1}.

D.N.P. : F = 225° (benzène).

Analyse : $C_{18}H_{16}N_4O_4$ Calc % N 15,90 Tr : 15,91

U. V. : $\lambda_{max.}^{CHCl_3} = 387$ mμ.

Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXIb). A partir de la cétone (XXVIIa). $Eb_{15} = 157°$. Rendement : 60 %.

I. R. : $\lambda \overset{CCl_4}{C=O} = 1\,678\ cm^{-1}$.

Pas de D.N.P.

Ethyl-4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXIc). A partir de la cétone (XXVIIb). $Eb_{0,04} = 124°$. Rendement : 45 %.

I. R. : $\nu\ C = O : 1\,670\ cm^{-1}$.

Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXId). A partir de la cétone (XIXa). $Eb_{14} = 167°$. Rendement : 44 %.

I. R. : $\nu\ C = O : 1\,690\ cm^{-1}$.

Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 (LXXIe). A partir de la cétone (XIXb). $Eb_{0,1} = 150°$. Rende-ment : 48 %.

I. R. : $\nu\ C = O : 1\,690\ cm^{-1}$.

Le dérivé bromé intermédiaire est solide F = 115-6° (éther de pétrole-benzène).

Analyse $C_{16}H_{19}OBr$ Calc % C 62,54 Tr : 63,00
H 6,18 6,40

B) Benzo-1.2 cyclooctatriènes-1.3.7.

1) Par action successive de l'hydrure d'aluminium et de lithium et du bisulfate de potassium : (Cf. passage des cétones VII aux carbures XIV, page 70).

Benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXVb). A partir de la cétone (LXXIa). $Eb_{15} = 133°$. Rendement : 89 %.

Littérature : $Eb_{12} = 127\text{-}8°$ [36].

Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIb). A partir de la cétone (LXXIb). $Eb_{15} = 137\text{-}140°$. Rendement : 55 %.

Ethyl-4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIc). A partir de la cétone (LXXIc). $Eb_{17} = 145°$. Rendement : 56 %.

Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctatrène-1.3.7 (LXXIId). A partir de la cétone (LXXId). $Eb_{13} = 147\text{-}8°$. Rendement : 80 %.

Cyclohexéno-3.4 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIe). A partir de la cétone (LXXIe). $Eb_{0,1}$ = 140°. Rendement : 39 %.

2 g de carbure (LXXIIe), chauffés à 300° pendant 2 heures en présence de 2 g de palladium sur charbon, donnent, suivant la technique déjà indiquée, un rendement quantitatif en dibenzo-(a.c) cyclooctadiène-1.3 (XXI). F = 151-2° [12].

2) Par la méthode magnésienne : 0,1 mole de benzo-1.2 cyclooctadièn-1.7 one-3 ajoutée à une solution éthérée de 0,1 mole de bromure d'alcoyl-magnésium, et l'alcool obtenu déshydraté sur sulfate acide de potassium donnent :

Phényl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIf). A partir de la cétone (LXXIa) et de bromure de phényl-magnésium, on isole suivant la technique indiquée plus haut, le carbure (LXXIIf) $Eb_{0,05}$ = 154°. Rendement : 56 %.

Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctatriène-1.3.7 (LXXIIg). 0,1 mole de cétone (LXXIa) et 0,1 mole de bromure de méthyl-magnésium conduisent au carbure (LXXIIg), suivant la technique donnée pour la synthèse de (IIa). Eb_{13} = 135°. Rendement : 40 %.

CÉTONES ET CARBURES TÉTRACYCLIQUES

A) Cétones

a) *Hydroxyméthylène-benzocyclénones.* Selon Christol et Coll. [47]. A une suspension de méthylate de sodium (12,6 g de sodium) dans 150 cm³ de benzène anhydre, on ajoute à température ambiante en 1/2 heure, 70 cm³ de formiate d'éthyle, en maintenant l'agitation. On refroidit ensuite à 0°, et fait passer un courant d'azote sec. On ajoute alors en 1 heure 0,60 mole de benzocyclénone diluée dans 150 cm³ de benzène anhydre la température ne devant pas dépasser 0°. On poursuit l'agitation une heure en laissant revenir à la température ambiante. Puis on acidifie en refroidissant, avec une solution diluée d'acide sulfurique. On décante la couche benzénique et la lave à l'eau, puis plusieurs fois avec une solution de carbonate de potassium 2N. Les eaux sont ensuite acidifiées. On extrait les eaux à l'éther, sèche sur sulfate de sodium sec, et chasse le solvant. On recueille par distillation sous vide l'hydroxy-méthylène-benzocyclénone.

b) *Action de la méthyl-vinyl-cétone.* A 0°, on ajoute à 0,132 mole d'hydroxy-méthylène-benzocyclénone, 15 g de méthyl-vinyl-cétone, puis 2 cm³ de triéthylamine. On abandonne une heure à 0°, puis trois jours à température ambiante. On reprend alors par de l'éther, et lave trois fois avec une solution de carbonate de potassium. Une fois les solvants chassés, le produit brut est repris par un mélange de 300 cm³ de méthanol et 300 cm³ d'eau contenant 16 g de potasse. On porte au reflux 8 heures sous azote. Après refroidissement, on dilue à l'eau, et extrait les eaux à l'éther. Les solvants sont joints, séchés et chassés. On distille.

c) *Dialcoylation au moyen du dibromo-1.4 butane.* 0,1 mole de cétone précédente est traitée par 0,1 mole de dibromo-1.4 butane en présence de 0,2 mole de tertiobutylate de potassium en milieu benzénique (cf. [11]). La spirocétone est distillée sous vide.

Cétone (LXXXI)

a) *Hydroxy-méthylène-4 benzo-1.2 cyclohepténone-3* (LXXVIII). A partir de la cétone (1).

$Eb_{0,01}$ = 115-6°. Rendement : 82 %.
U. V. : $\lambda \overset{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 260,5 (3,80) ; 302,5 (4,045).

b) *Action de la méthyl-vinyl-cétone* : on obtient la cétone (LXXIX) $Eb_{0,03}$ = 140°. Rendement : 71 %.

F = 102-3° (alcool). Littérature F = 102 [48].
F = 100-101° [57].
D.N.P. F=187° (benzène-alcool). Littérature : F=183-5° [57].
Analyse : $C_{21}H_{20}N_4O_4$ Calc % N 14,28 Tr 14,10.

c) *Dialcoylation* : On isole la cétone (LXXXI).

$Eb_{0,1}$ = 175°. Rendement : 69 %.
D.N.P. F = 180° (alcool-benzène).
Analyse : $C_{25}H_{26}N_4O_4$ Calc % N 12,55 Tr 12,30

Cétone (LXXXVII)

a) *Hydroxy-méthylène-3 benzo-1.2 cyclohepténone-4.* (LXXXV). A partir de la cétone (XXXII).

$Eb_{0,15}$ = 150°. Rendement : 64 %.
U. V. : $\lambda \overset{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 236 (4,025) ; 296,5 (3,76).

b) *Action de la méthyl-vinyl-cétone* : On obtient le mélange de cétones (LXXXVIa) + (LXXXVIb). (Réaction à température ambiante.)

$Eb_{0,03}$ = 140°. Rendement : 40 %.

D.N.P. sur le mélange F = 210° (benzène).

Littérature : F = 209-210° [19].

Analyse : $C_{21}H_{20}N_4O_4$ Calc % N 14,28 Tr 14,32.

c) *Cétone* (LXXXVII) par dialcoylation du mélange.

$Eb_{0,05}$ = 170°. Rendement : 59 %.

F = 112° (éther de pétrole-benzène).

Analyse : $C_{19}H_{22}O$: Calc % C : 85,67 Tr : 86,00
H 8,33 8,20

D.N.P. : F = 188-9° (alcool-benzène).

Analyse : $C_{25}H_{26}N_4O_4$ Calc % N 12,55 Tr 12,40

Cétone (XCIV)

a) *Hydroxy-méthylène-4 benzo-1.2 cycloocténone-3*. (XC). A partir de la cétone (XVII).

$Eb_{0,1}$ = 150°. Rendement : 77 %.

b) *Action de la méthyl-vinyl-cétone* : On isole le mélange (XCI) + (XCII). $Eb_{0,1}$ = 175°. Rendement : 73 %.

D.N.P. sur le mélange : F = 180° (benzène).

Analyse : $C_{22}H_{22}N_4O_4$ Calc % N : 13,79 Tr 13,61.

Chromatographie sur alumine : éluant : CCl_4. On obtient :

(XCI) : F = 92° (alcool).

Analyse : $C_{16}H_{18}O$ Calc % C : 84,95 Tr 84,81
H 7,96 7,87

D.N.P. : F = 210° (benzène)

Analyse : $C_{22}H_{22}N_4O_4$ Calc % N : 13,79
Tr 13,90

c) *Diacoylation du mélange* (XCI) + (XCII) : On obtient la cétone (XCIV). $Eb_{0,2}$ = 185°. Rendement : 69 %.

D.N.P. : F = 164° (alcool-benzène).

Analyse : $C_{26}H_{28}N_4O_4$ Calc % N : 12,17 Tr 11,87.

B) Carbures

Par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium et déshydratation de l'alcool obtenu (cf. page 70), on isole :

Carbure (LXXX). A partir de la cétone (LXXIX).

$Eb_{0,4}$ = 130°. Rendement : 50 %.

Le carbure (LXXX) déshydrogéné par le palladium sur charbon (cf. page 77) donne le dibenzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI) F = 50°.

A partir du mélange de cétones (LXXXVIa) + (LXXXVIb), on obtient après action du palladium sur charbon à 300° (cf. page 77), le dibenzo-(a.c) cycloheptadiène-1.3 (XXXVI).

Carbure (XCIII). A partir de la cétone (XCI). Rendement : 60 %. F = 130° (éther de pétrole-benzène).

Analyse : $C_{16}H_{18}$ Calc % C : 91,43 Tr : 91,73
H : 8,57 8,29

1,7 g de carbure (XCIII) déshydrogéné par 1,7 g de palladium sur charbon deux heures à 300° donne 1,5 g de dibenzo-(a.c) cyclooctadiène-1.3 (XXI) F = 150-1°.

Carbure (LXXXII). A partir de la cétone (LXXXI).

$Eb_{0,2}$ = 175°. Rendement : 60 %.

2 g de carbure (LXXXII) déshydrogénés en présence de 2 g de palladium sur charbon donnent 1 g de produit que l'on chromatographie sur alumine ; éluant : éther de pétrole. On obtient le carbure (LXXXIII) :

U. V. : $\lambda \frac{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 232 (4,705) ; inf. 285 (3,885) ; 298 (3,955) ; inf. 310 (3,745) ; inf. 316,5 (3,525) ; 325 (3,305).

Carbure (LXXXVIII). A partir de la cétone (LXXXVII).

$Eb_{0,07}$ = 165°. Rendement : 60 %.

2 g de carbure (LXXXVIII) chauffés à 200° en présence de 2 g de palladium sur charbon à 10 % donnent 1 g de produit chromatographié sur alumine : éluant : éther de pétrole.

On isole le carbure (LXXXIX) :

U. V. : $\lambda \frac{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 284 (3,95) ; 293 (3,965) ; inf. 305 (3,79) ; 325 (2,83).

Picrate F = 99° (alcool).

Analyse $C_{25}H_{13}N_3O_0$ Calc. % N 8,88 Tr. 8,90

Carbure (XCV). A partir de la cétone (XCIV).

$Eb_{0,1}$ = 165°. Rendement : 64 %.

2 g de carbure (XCV) déshydrogénés en présence de palladium sur charbon donnent, après chromatographie, le composé (XCVI).

U. V. : $\lambda \frac{alc.}{max.}$ mμ (log ε) : 227,5 (4,865) ; 277,5 (3,875) ; 287 (3,92) ; 293,5 (3,85) ; 309 (3,30) ; 316 (3,115) ; 324 (3,20).

CONCLUSION

Par notre travail, axé sur les composés polycycliques benzocyclohepténiques et benzocycloocténiques, nous avons apporté des éléments nouveaux, tant en ce qui concerne l'obtention de ces produits, que du point de vue de leur spectrographie.

Notre but initial consistait en l'étude de l'absorption en lumière ultra-violette de cétones et essentiellement de carbures comportant un noyau cyclénique en C_7 ou en C_8. Mais, pour pouvoir faire par la suite des remarques valables, il importait tout d'abord de rassembler en nombre assez important les composés nécessaires à cette étude. Si en séries indénique et tétrahydronaphtalénique, il était relativement facile de le faire, les travaux étant assez conséquents dans ce domaine, peu de résultats étaient connus en série benzocyclohepténique ; et la série benzocycloocténique n'était pratiquement pas développée jusqu'ici.

C'est pourquoi nous avons donné la préparation de cétones, puis de carbures benzocycladiéniques ou benzocyclatriéniques, dans ces deux dernières séries. Autant que faire se pouvait, nous avons élaboré des méthodes de synthèse les plus générales possibles. Toutefois dans les quelques cas où ces méthodes se sont avérées inefficaces, ou tout au moins incertaines (par ex. dans le cas des alcoyl-benzo-1.2 cycloheptatriènes-1.3.5), nous avons recherché d'autres voies d'obtention.

L'étude des spectres U. V. des produits synthétisés et leur comparaison avec des composés homologues nous a tout d'abord permis d'avoir une notion relative de leur structure géométrique. L'influence apportée par les dimensions du noyau cyclénique, assez restreinte dans le cas des benzocyclénones, est par contre très nette dès que l'on aborde les carbures correspondants, du fait de la présence de la double liaison éthylénique intranucléaire.

Nous avons également analysé les effets amenés par des substituants, suivant leur position sur le noyau cyclénique. En ce qui concerne les cétones, la présence de radicaux alcoyles en α de la fonction cétonique amène des modifications importantes, essentiellement pour les benzocycloocténones. Par contre, pour les carbures, leur influence est beaucoup moins marquée qu'en série cétonique. Cependant suivant que les radicaux alcoyles substituent la double liaison oléfinique en α ou en β du noyau benzénique, les effets observés sont différents : déplacement hypsochrome dans le premier cas, et bathochrome dans le second cas. Une disubstitution en α — β amène approximativement la superposition des effets signalés ci-dessus.

Enfin, les résultats que nous avons apportés permettent dorénavant, au vu de la courbe d'absorption d'un carbure dans une série benzocyclénique donnée, de lui attribuer une structure précise du type styrénique (structure « A »), phényl-butadiénique (structure « B ») ou ortho-divinyl-benzénique (structure « C »).

Au cours de nos synthèses, deux problèmes particuliers se sont présentés :

Tout d'abord, il s'agissait de déterminer la structure des produits résultant de la déshydratation acido-catalysée de méthyl-3 benzo-1.2 cyclénols-3. Nous avons synthétisé les deux isomères possibles : méthyl-3 benzo-1.2 cycladiènes-1.3, et méthylène-3 benzo-1.2 cyclènes. Nous avons donné les preuves de leurs structures respectives, par spectrographie infra-rouge, et par ozonation (détection ou non de formol dans les produits de coupure). Nous avons alors pu affirmer que seul le carbure à double liaison intracyclique était obtenu dans la réaction de déshydratation.

D'autre part, dans le but de synthétiser des composés tétracycliques possédant également un noyau cyclohepténique ou cycloocténique, nous avons dû nous attarder sur l'évolution de la réaction de Michael appliquée aux benzocyclénones considérées, suivant que l'on s'adressait à des cétones comportant un noyau cyclénique à 6, 7 ou 8 carbones, et possédant la fonction carbonyle en α ou en β du noyau benzénique.

De ces travaux, il ressort une différence très nette de structure (cf. U.V.) et de réactivité chimique entre les tétrahydronaphtalènes d'une part, et les benzocyclènes possédant un cycle à 7 ou 8 carbones d'autre part. En outre, à l'intérieur de ce deuxième groupe, une différenciation assez marquée a pu être notée entre les composés benzocyclohepténiques et benzocycloocténiques.

	Colonne 1	λ alc. max. mμ (log ε)	Colonne 2	λ alc. max. mμ (log ε)	Colonne 3	λ alc. max. mμ (log ε)	Colonne 4	λ alc. max. mμ (log ε)
Ligne A	Indanone-1 [11]	**243** (4,095) **291** (3,415)	Tétralone-1	**248** (4,08) **292** (3,26)	Benzo-1.2 cyclo hepténone-3 (1) [1]	**248** (3,92 **287** (3,24)	Benzo-1.2 cyclo-octénone-3 (XVII)	**250** (3,81) **291,5** (3,055)
Ligne B			Méthyl-2 tétralone-1 [55]	**248** (3,99) **288** (3,16)	Méthyl-4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (Va) [1]	**246** (3,84) **283** (3,20)	Méthyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIa)	**248,2** (3,88) **290,5** (3,06)
Ligne C			Ethyl-2 tétralone-1	**249** (3,93) **287** (3,17)	Ethyl-4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (Vb) [1]	**247** (3,83) **283** (3,17)	Ethyl-4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XXVIIb)	**249** (3,89) **291** (3,08)
Ligne D	Diméthyl-2.2 indanone-1 [11]	**244** (4,13) **288,5** (3,45)	Diméthyl-2.2 tétralone-1 [11]	**249** (4,05) **293** (3,215)	Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (IIIa) [1]	**243** (3,845) **278** (2,9) inf. **316** (2,3)	Diméthyl-4.4 benzo-1.2 cycloocténone-5 (XIXa)	inf. **235** (3,10) **270** (2,706) inf. **277** (2,608) **298** (2,39)
Ligne E	Tétraméthylène-2.2 indanone-1 [11]	**245** (4,18) **288-294** (3,395)	Tétraméthylène-2.2 tétralone-1 [11]	**249** (4,075) **292,5** (3,22)	Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (IIIb) [1]	**243** (3,895) **279** (3,005) inf. **316** (2,38)	Tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cycloocténone-3 (XIXb)	inf. **236** (3,32) **271,5** (2,715) **299** (2,39)
Ligne F			Diméthyl-4.4 tétralone-1	**246,5** (4,095) **288** (3,23)	Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (VIIc)	**246** (3,805) **277,5** (3,215)		
Ligne G	Phényl-3 indanone-1 [55]	**244** (4,15) **293** (3,42)			Phényl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (VIIb)	**247** (3,915) **287,5** (3,335)		
Ligne H	Méthyl-3 indanone-1 [55]	**243** (4,13) **292** (3,43)			Méthyl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (VIIa)	**249** (3,90) **285,5** (3,245)		
Ligne I					Ethyl-7 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (VIId)	**249** (3,825) inf. **274** (3,37) inf. **284** (3,315)		

		λ alc. max. mμ (log ε)		λ alc. max. mμ (log ε)		λ alc. max. mμ (log ε)
Ligne A	Dihydro-1.2 naphtalène [2]	**260** (3,96)	Benzo-1.2 cyclo-heptadiène-1.3 [1]	**253** (4,145)	Benzo-1.2 cyclo octadiène-1.3 (XV)	**241,8** (3,935) inf. **284** (2,768)
Ligne B	Méthyl-4 dihydro 1.2 naphtalène [2]	**214** (4,32) **219** (4,395) **224,5** (4,32) **261** (3,92) **294,5** (3,175)	Méthyl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IIa)	**224,5** (4,395) **246** (3,835) **288** (3,27)	Méthyl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIa)	**235** (3,855)
Ligne C			Phényl-3 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 [1] (IIb)	**230,5** (4,23) **254,5** (4,067)	Phényl-3 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XVIIIb)	inf. **236** (4,13) **255** (4,095) inf. **288,5** (3,135) inf. **297** (2,80)
Ligne D	Méthyl-3 dihydro -1.2 naphtalène [2]	**263** (4,06)	Méthyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (VIa) [1]	**254-5** (4,1)	Méthyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène 1.3 (XXVIIIa)	**244,5** (3,947) **272,5** (3,49)
Ligne E	Ethyl-3 dihydro-1.2 naphtalène [2]	**263** (4,10)	Ethyl-4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (VIb)	**254-5** (4,09)	Ethyl-4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXVIIIb)	**241,5** (3,995)
Ligne F	Diméthyl-3.4 dihydro-1.2 naphtalène [2]	**265** (3,975)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclohepta-diène-1.3 (IVa) [1]	**254-5** (3,72)	Diméthyl-3.4 benzo-1.2 cyclooctadiène-1.3 (XXa)	**236** (3,795)
Ligne G	Cyclohexeno-3.4 dihydro-1.2 naphtalène [12]	**265** (3,885)	Cyclohexeno-3.4 benzo-1.2 cyclo-heptadiène-1.3 [1] (IVb)	**253** (3,86)	Cyclohexeno-3.4 benzo-1.2 cyclo-octadiène-1.3 (XXb)	**237,5** (3,87)
Ligne H			Méthyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVa)	**247,5** (4,14) **256** (4,22) **265,5** (4,06)		
Ligne I			Ethyl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (XIVd)	**247,5** (3,97) **256** (4,055) **266** (3,91)		
Ligne J			Phényl-7 benzo-1.2 cycloheptadiène 1.3 (XIVb)	inf. **248** (4,12) **257** (4,205) inf. **267** (4,035) inf. **295,5** (2,495)		
Ligne K	Diméthyl-1.1 dihydro 1.2 naphtalène [39]	**217** (4,39) **260** (4,00)	Diméthyl-7.7 benzo-1.2 cycloheptadiène-1-3 (XIVc)	inf. **221** (4,145) **249** (4,14) **256,5** (4,23) **266** (4,07)		

TABLEAU IV

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Christol, Y. Delhoste et M. Mousseron. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 1238.

[2] H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron. — *Bull. Soc. chim.*, 1958, 248.

[3] M. Mousseron, H. Christol, F. Plénat et Y. Delhoste. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1743.

[4] S. Julia. — *Bull. Soc. chim.*, 1957, 1347.

[5] H. Klemm et G.-M. Bower. — *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 344.

[6] S. Julia, M. Julia et B. Bemont. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 1449.

[7] J.-F.-J. Dippy et J. Young. — *J. chem. Soc.*, 1955, 3919.

[8] W. Wisclicenus et K. Eble. — *Chem. Ber.*, 1917, **50**, 250.

[9] R. Huysgen, E. Rauenbusch et J. Seidl. — *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 1958.

[10] R. Huysgen et W. Rapp. — *Chem. Ber.*, 1952, **85**, 826.

[11] M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol. — *Bull. Soc. chim.*, 1957, 346.

[12] A.-C. Cope et R.-D. Smith. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 1012.

[13] S. Oae et C.-A. van der Werf. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 5037.

[14] K. Weiss et M. Lalande. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 3117.

[15] G.-H. Beaven et E.-A. Johnson. — *J. chem. Soc.*, 1957, 651.

[16] E.-D. Bergman et J. Klein. — *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 512.

[17] A.-C. Cope, C.-L. Stevens, F.-H. Hochstein. — *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 2510.

[18] W. Treibs et J. Klinklammer. — *Chem. Ber.*, 1950, **83**, 367.

[19] T.-A. Crabb et K. Schofield. — *J. chem. Soc.*, 1958, 4276.

[20] M. wilkas et N.-A. Abraham. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, 1196.

[21] J.-V. Braun, E. Danziger et Z. Koelher. — *Chem. Ber.*, 1917, 56.

[22] D.A.H. Taylor. — *J. chem. Soc.*, 1960, 2805.

[23] R.-A. Friedel et M. Orchin. — *Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds spectre* N° 73.

[24] P. Ramart et J. Hoch. — *Bull. Soc. chim.*, 1935, 327.

[25] F. Ramirez et A.-F. Kirby. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 6026.

[26] G.-D. Heden et W.-G. Brown. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 3744.

[27] W.-M. Schubert et W.-A. Sweeney. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 5462.

[28] E.-A. Braude et F. Sondheimer. — *J. chem. Soc.*, 1955, 3754.

[29] R. Huysgen, I. Ugi, E. Rauenbusch, V. Vossius et H. Œrtel. — *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 1946.

[30] D. Biquard. — *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204**, 1721.

[31] K.W.F. Kohlrausch et R. Seka. — *Chem. Ber.*, 1936, **69B**, 729.

[32] D. Biquard. — *Bull. Soc. chim.*, 1941, **8**, 55.

[33] D. Biquard. — *Bull. Soc. chim.*, 1940, **7**, 894.

[34] M. Harrand et H. Martin. — *Bull. Soc. chim.*, 1956, 1383.

[35] C.-G. Overberger et D. Tanner. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 369.

[36] G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner. — *Ann.*, 1958, **619**, 10.

[37] R.-Y. Mixer, R.-F. Heck, S. Winstein, W.-G. Young. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 4094.

[38] D.-J. Cram. — *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 3883.

[39] E.-A. Braude, L.-M. Jackman, P. Linstead, R. Lowe. — *J. chem. Soc.*, 1960, 3123.

[40] T. Fujita. — *C. A.*, 1960, **54**, 3553.

[41] K.-R. Hargreaves et T.-C. Downig. — *Chem. and Ind.*, 1955, 383.

[42] S. Julia et Y. Bonnet. — *Bull. Soc. chim.*, 1957, 1340.

[43] E.-E. von Tamelen, J. Mc Nary et F.-A. Lornitzo. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 1231.

[44] H. Christol, D. Dan Kouloudo, M. Mousseron et F. Plénat. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, 1573.

[45] S. Julia et Y. Bonnet. — *Bull. Soc. chim.*, 1957, 1347.

[46] H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, 11.

[47] H. Christol, M. Mousseron et R. Sallé. — *Bull. Soc. chim.*, 1958, 556.

[48] T. Fujita. — *C. A.*, 1960, **54**, 4525.

[49] B.-B. Corson, J. Dorsky, J.-E. Nickels, W.-M. Kutz et H.-J. Thayer. — *J. org. Chem.*, 1954, **19**, 17.

[50] E. Schjanberg. — *Chem. Ber.*, 1937, **70B**, 2386.

[51] O. Exner, J. Plíml et M. Protiva. — *C. A.*, 1955, **49**, 1664.

[52] R.-P. LINSTEAD, J.-A. ELVIDGE et M. WHALLEY. — *A course in modern technics of organic chemistry* (London Butterworths Scientifics Publications 1955), page 116.

[53] A.-I. VOGEL. — *Practical Organic Chemistry*, 3e édition, p. 334.

[54] D. GINSBURG et W.-J. ROSENFELDER. — *Tétrahédron*, 1957, **1**, 3.

[55] H. CHRISTOL, C. MARTIN et M. MOUSSERON. — *Bull. Soc. chim.*, 1960, 1696.

[56] R.-T. ARNOLD, J.-S. BUCKLEY et R.-M. DODSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 3154.

[57] H.-G. TATEVOSYAN, A.-G. TERZYAN, S.-A. VARDANYAN et B.-G. VARDANYAN. — *J. chem. Soc.*, 1955, **25**, 1719.

[58] D. PAPA, E. SCHWENK et H. HANKIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 3018.

[59] N.-A. NELSON, J.-H. FASSNACHT et J.-U. PIPER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 206.

[60] A. LAURENT. — *Thèse*, Montpellier, 1960.

[61] R.-N. JONES et C. SANDORFY ; in W. WEST., *Chemical Applications of spectroscopy*. Intersciences, New-York, 1956, page 338.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-Propos 9

Introduction 11

CHAPITRE PREMIER

Synthèse de carbures cycliques en C_7 et C_8 possédant la conjugaison styrénique ou phényl-butadiénique 13

CHAPITRE II

Structure des composés obtenus par déshydratation des alcoyl-3 benzo-1-2 cyclénols-3 27

CHAPITRE III

Spectres ultra-violet et Raman de cétones et carbures benzo-cycléniques 39

CHAPITRE IV

Carbures benzocycléniques en C_7 et C_8 possédant la conjugaison ortho-divinyl-benzène 51

CHAPITRE V

Composés tétracycliques possédant un noyau cyclohepténique ou cyclo-octénique 59

Partie Expérimentale 67

Conclusion 93

Tableaux I et IV 95-96

Bibliographie 97

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté :

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 14 mars 1961.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences de Montpellier :
P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 14 mars 1961.

Le Vice-Président
du Conseil de l'Université :
A. LÉGAL.

Dépôt légal 1961, 2e trimestre N° 45